

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

①.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

J. Phys. Chem.

ТОМ
XXXV

IV



ВЫПУСК 10

ОКТАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1961

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ,
Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ,
Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН,
К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора: С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВОЛЬФРАМАТОВ СТРОНЦИЯ. II

И. К. Прохорова и Г. А. Богданов

В предыдущей статье приведены результаты исследования кинетики и электропроводности катализа H_2O_2 в присутствии $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$ [1]. Полученные факты дали нам основание предположить, что в изученном случае образуется не менее трех промежуточных перекисных продуктов — первольфраматов стронция.

Дальнейший этап исследования состоял в разработке методов выделения перекисей, установлении их состава с последующим изучением их свойств.

Поиски предполагаемых продуктов увенчались успехом — выделены первольфраматы стронция: белый, светло-желтый, желтый.

Экспериментальная часть

Белый первольфрамат стронция получен следующим методом. К 10 мл охлажденной до -15° 30%-ной H_2O_2 прибавляется небольшими порциями 10 мл насыщенного раствора Na_2WO_4 . Затем при перемешивании к полученной гомогенной смеси добавляется постепенно 10 мл насыщенного раствора SrCl_2 .

После стояния (10—12 мин.), необходимого для завершения реакции, к раствору приливается около 150 мл охлажденного сухим льдом этилового спирта или ацетона. Количество выпавший белый осадок отфильтровывается через бумажный фильтр на воронке, охлаждаемой снаружи льдом, промывается 4—5 раз абсолютным спиртом. Полученный продукт рассыпается тонким слоем на фильтровальной бумаге, затем помещается в эксикатор над P_2O_5 или концентрированной H_2SO_4 и хранится в холодильнике. Если вместо 30%-ной перекиси водорода применить 80%-ную H_2O_2 , охлажденную до -20° , то получается другой продукт — светло-желтого цвета. Этот продукт нестойкий, хранить его необходимо при температуре сухого льда. При обработке светло-желтого первольфрамата 80%-ной перекисью водорода образуется третий продукт — желтого цвета, который отфильтровывается на стеклянном фильтре № 1 при охлаждении; продукт хранится в эксикаторе сначала рассыпанным тонким слоем на фильтровальной бумаге, а затем в бюксе.

Результаты анализов и свойства. Многочисленные анализы продуктов были выполнены на количественное содержание в них перекисного кислорода, кристаллизационной воды, стронция и вольфрама. Сухой остаток после удаления перекисного кислорода из любого синтезированного продукта представляет собой одну и ту же нормальную соль SrWO_4 .

Результаты анализов полученных перекисей представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что белому продукту соответствует формула $\text{SrWO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, светло-желтому — $\text{SrWO}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$, желтому — $\text{SrWO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее бедный перекисным кислородом $\text{SrWO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в твердом состоянии — белое кристаллическое вещество с уд. в. 4,089, не растворимое в ацетоне, спирте, эфире; хорошо растворяется в воде, но при этом происходит его разложение на кислород и нормальную соль SrWO_4 .

В эксикаторе при комнатной температуре сухой кристаллический $\text{SrWO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сохраняется больше месяца без потери перекисного кисло-

* Вследствие неустойчивости SrWO_7 количество молекул кристаллизационной воды в нем не устанавливалось.

рода, а в холодильнике — значительно дольше. При нагревании на воздухе белый первольфрамат разлагается спокойно, энергичное выделение кислорода наблюдается при температуре 100° и выше.

Светло-желтый первольфрамат $\text{SrWO}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой нестойкое кристаллическое вещество, способное сохраняться только при температуре сухого льда. В спирте, ацетоне, эфире практически нерастворим, хорошо растворяется в воде, образуя гомогенный раствор бледно-желтого цвета. Последний по мере выделения кислорода становится более бледным вследствие превращения SrWO_7 в белый пероксид SrWO_6 . Желтый первольфрамат стронция $\text{SrWO}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является мелкокристалличе-

Таблица 1

Состав продуктов (число молей O_2 и H_2O на 1 моль SrWO_4)

Анализы	Белый продукт		Светло-желтый продукт	Желтый продукт	
	O_2	H_2O	O_2	O_2	H_2O
1	1,00	3,20	1,47	1,90	2,20
2	0,97	2,95	1,51	1,98	2,05
3	1,05	3,15	1,48	2,10	2,10
4	0,93	3,07	1,48	2,00	2,21
5	1,12	2,98	1,50	1,93	2,20
Среднее	1,01	3,07	1,49	1,98	2,13

ским веществом с уд. в. 3,080. Его кристаллы имеют вид тонких призм. Он устойчивее SrWO_6 и сильно отличается от последнего характером разложения при нагревании.

Подобно ранее указанным первольфраматам, SrWO_8 не растворяется в органических растворителях и хорошо растворим в воде.

Дегидратация первольфраматов стронция. Дегидратации подвергались два первольфрамата стронция: белый и желтый. Сущность опытов по дегидратации заключалась в следующем: свежеприготовленные первольфраматы рассыпались тонким слоем на фильтровальной бумаге, помещались в вакуум-эксикатор над P_2O_5 и продолжительное время содержались при глубоком вакууме. В опытах с белым первольфраматом стронция пробы для анализа на O_2 и H_2O брались через каждые 22 часа.

Результаты опытов показали, что белый продукт в вакуум-эксикаторе относительно быстро теряет воду и ее содержание в конце опытов не превышает 2 молей на 1 моль сухого остатка.

При этом на протяжении всех опытов не наблюдалось убыли кислорода, несмотря на то, что белый первольфрамат стронция находился в вакуум-эксикаторе более 150 час.

На рис. 1 представлен ход процесса дегидратации $\text{SrWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как видно из рисунка, потеря воды белым пероксидом вначале идет с большой скоростью, но как только ее содержание достигнет 3 молей на 1 моль пероксида SrWO_6 , процесс дегидратации резко замедляется и практически останавливается, когда в 1 моле пероксида останется 2 моля H_2O . Подобная картина дегидратации наблюдается и у желтого первольфрамата стронция $\text{SrWO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, кривая дегидратации имеет два перелома: один — более резкий, соответствующий 3 молям, второй — более плавный, отвечающий 2 молям воды в продукте.

Кристаллогидраты с тремя молекулами воды дегидратируются легче, чем с двумя.

Более длительное пребывание продуктов в вакуум-эксикаторе показало, что одновременно с уменьшением воды в продукте уменьшается и количество перекисного кислорода.

Это обстоятельство заставляет принять, что синтезированные нами соединения содержат кристаллизационную H_2O_2 . Высшие из них, таким образом, являются пергидратами низших истинных перекисей.

Определение тепловых эффектов. Для определения тепловых эффектов разложения первольфраматов стронция была применена реакция взаимодействия их с 0,1 N раствором перманганата калия в кислой среде [2—4].

Изучение тепловых эффектов проводилось в адиабатическом калориметре. Тепловое значение калориметра определялось путем электрического нагревания всей калориметрической системы на такую же разницу температур, какая наблюдалась при взаимодействии исследуемого первольфрамата с перманганатом калия.

Сообщенное калориметру тепло определялось при помощи точной электроизмерительной аппаратуры. Вычисление поправки на радиацию производилось по формуле Бунте и контролировалось графическим методом.

Проведенные многочисленные количественные опыты взаимодействия белого и желтого первольфраматов с перманганатом калия показали, что эти реакции идут довольно быстро и доходят до конца. Однако следует подчеркнуть, что скорость взаимодействия светло-желтого первольфрамата с перманганатом к концу опыта сильно замедляется, что затрудняет определение теплового эффекта.

Указанная особенность, характерная только для одного светло-желтого первольфрамата стронция состава $SrWO_7$, интересна в том отношении, что она исключает рассмотрение этого продукта как смеси низшего и высшего первольфраматов стронция и является, следовательно, доказательством индивидуальности его. Ведь все остальные первольфраматы стронция, как низший белого цвета, так и высший желтого цвета, а также и их смеси, в том числе и эквимольная смесь $SrWO_6 + SrWO_8$, титруются перманганатом калия быстро до самого конца.

Для вычисления искомого теплового эффекта разложения первольфрамата стронция необходимо знание тепловых значений двух вспомогательных реакций: взаимодействия H_2O_2 с $KMnO_4$ в кислой среде (Q_1) и теплоту распада H_2O_2 на H_2O и O_2 (Q_2), которые были взяты из справочника [4]. Тогда

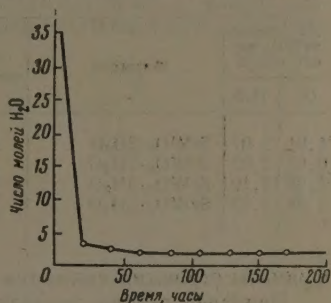
$$Q = (Q_2 + Q_3) - Q_1$$

Исследования теплового эффекта реакции взаимодействия первольфрамата стронция с перманганатом калия в кислой среде показали достаточную сходимость параллельных опытов.

Навески первольфраматов — от 0,25 до 1 г; повышения температуры в калориметре наблюдались от 0,25 до 0,45°.

В табл. 2 сведены полученные средние значения тепловых эффектов Q для белого и желтого первольфраматов стронция.

Данные табл. 2 позволяют сформулировать ряд следствий: а) тепловой эффект тем выше, чем больше число молей перекисного кислорода в продукте. Для желтого первольфрамата, содержащего 2 моля перекисного O_2 ,



значение Q почти в два раза больше по сравнению с белым продуктом, содержащим 1 моль перекисного O_2 ;

б) с уменьшением числа молей воды в продукте значение Q увеличивается, дегидратация является эндотермическим процессом;

в) теплоты дегидратации для высших перекисей имеют более высокое значение;

Эти факты указывают одновременно на то, что: 1) промежуточными продуктами катализа являются первольфраматы, содержащие 1, 1,5 и 2 моль перекисного O_2 на 1 моль нормальной соли; 2) при взаимодействии катализаторов в растворе с субстратом образуются пергидратные формы; 3) промежуточные комплексы в растворе сильно гидратированы.

Таблица 2

На 1 моль $SrWO_6$, число молей		Формула	Q , ккал/моль,
O_2	H_2O		
4,01	3,07	$SrWO_6 \cdot 3H_2O$	22
0,97	2,02	$SrWO_6 \cdot 2H_2O$	27
1,98	3,10	$SrWO_6 \cdot 3H_2O$	39,7
1,98	2,13	$SrWO_6 \cdot 2H_2O$	49,2

Данные по определению Q выделенных промежуточных продуктов, с одной стороны, подтверждают те выводы, которые сделаны на основании исследований кинетики и электропроводности; с другой — они не оставляют никакого сомнения в том, что синтезированные нами перволь-

фраматы стронция являются индивидуальными соединениями.

Непосредственно доказано, что максимум кинетических кривых возможен не только при двух, но и при трех промежуточных продуктах при условии соотношения констант их распада $k_1 < k_2 > k_3$, т. е. $k_{SrWO_6} < k_{SrWO_6 \cdot 2H_2O} > k_{SrWO_6 \cdot 3H_2O}$.

Выводы

1. Разработаны методы получения и выделены первольфраматы стронция, предугаданные на основе данных кинетики и электропроводности катализа H_2O_2 солями стронция и вольфрама.

2. Установлен состав синтезированных первольфраматов стронция: белого, светло-желтого, желтого.

3. Определены теплоты разложения белого и желтых первольфраматов стронция, которые для $SrWO_6 \cdot 3H_2O$, $SrWO_6 \cdot 2H_2O$, соответственно равны 22,0; 39,7 ккал/моль.

4. Изучены и другие некоторые свойства полученных перекисей: отношение к растворителям, устойчивость в кристаллическом состоянии и в воде, удельные веса, дегидратация.

5. На основании полученных фактов сделано предположение, что синтезированные перекиси содержат кристаллизационно связанную перекись водорода.

6. Установлено, что максимум кинетических кривых возможен при трех промежуточных продуктах при соотношении констант их распада $k_1 < k_2 > k_3$.

Текстильный
институт

Поступила
9.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Прохорова и Г. А. Богданов, Ж. физ. химии 33, 2721, 1933.
2. Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов, Ж. физ. химии, 4, 275, 1933; 4, 406, 1933.
3. Г. В. Космодемьянская, Канд. дис. Термохимические исследования некоторых перекисных соединений молибдена и вольфрама, Хим. фак. МГУ, 1956.
4. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд. МГУ, 1954.
5. Е. И. Шпитальский, Тр. МГУ, 1925, стр. 5.
6. Н. И. Кобозев, III Конференция по физико-химическим вопросам, Л., 1930, стр. 113.

INVESTIGATION OF STRONTIUM PERTUNGSTATES. II.

I. K. Prokhorova and G. A. Bogdanov (Moscow)

Summary

This investigation has been devoted to the synthesis and analysis of strontium pertungstates. Four compounds have been obtained and their composition and crystallization water determined: SrWO_6 and $\text{SrWO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with 2 and 3 molecules of H_2O , each; $(\text{SrWO}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A number of properties of the tungstates has been investigated, among them the heat effects of decomposition. These are 22.0, 27, 39.7, 49.2 and 87.5 kcal/mole for $\text{SrWO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrWO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrWO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrWO}_6 \cdot 5 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$, respectively. Based on the observations and on the available facts it has been suggested that the peroxides contain crystallization H_2O_2 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

III. N, N₂ и NO в идеальном состоянии до 20 000° К

В. С. Юнгман, Л. В. Гурвич, В. А. Квливидзе,
Е. А. Прозоровский и Н. П. Ртищева

В настоящей статье описаны расчеты термодинамических функций (Φ_T^* , S_T^0 , $H_T^0 - H_0^0$) N, N₂ и NO в идеальном состоянии при давлении 1 атм в интервале температур 293, 15—20 000° К, выполненные при помощи методов, изложенных в предыдущих статьях [1, 2]. Для N₂ и NO вычислены также константы равновесия K_p диссоциации на одноатомные газы.

Одноатомный азот N

Уровни энергии. Уровни энергии атома азота были рассмотрены в качестве примера в [1], и поэтому здесь приводится только табл. 1 уровней, необходимых для расчета термодинамических функций одноатомного азота до 20 000° К.

Термодинамические функции. Расчет поступательных составляющих был выполнен по формулам $\Phi_{\text{пост}}^* = 11,43960 \lg T + 0,58490$ и $S_{\text{пост}}^0 = 11,43960 \lg T + 5,55310$. Сумма по электронным состояниям и ее производная по температуре вычислялись непосредственным суммированием по уровням энергии с учетом конечного числа состояний атома в соответствии с методикой, изложенной в [1]. Для упрощения расчета при температурах до 8000° К значение $n_{\text{макс}}$ принималось постоянным и равным 11 (что соответствует $T = 8000^\circ \text{К}$). Таким образом, в расчете для $T \ll 8000^\circ \text{К}$ учитывались лишние уровни (например, $n_{\text{макс}} = 9$ при $T = 2500^\circ \text{К}$). Однако вносимая этим погрешность пренебрежимо мала благодаря малой величине вкладов уровней, соответствующих большим значениям n . При температурах выше 8000° К в расчете учитывались уровни, соответствующие значениям $11 < n_{\text{макс}} \leq 13$. Эти уровни объединялись в несколько уровней с переменным статистическим весом p_i , зависящим от температуры [1].

Погрешность вычисленных значений термодинамических функций при температурах ниже 10 000° К обусловлена главным образом неточностью основных физических постоянных и не превышает 0,002—0,003 кал/моль·град в значениях Φ_T^* и S_T^0 . При более высоких температурах становятся существенными ошибки, связанные с применением приближенной методики определения максимального значения главного квантового числа. Ошибка в этой величине на ± 1 (при $n = 13$) приводит к погрешностям в значениях Φ_T^* , равным 0,02 и 0,15 кал/моль·град при 15 000° и 20 000° К соответственно, а погрешности, обусловленные неточностью оценки энергий отдельных уровней, на порядок меньше этих величин.

Термодинамические функции одноатомного азота ранее вычислялись в ряде работ, среди которых следует отметить выполненные за последнее

Таблица 1

Уровни энергии атома азота

№ уровня	Состояние		Статистиче- ский вес	Энергия уровня, см ⁻¹
	электронная конфигурация	термы		
1	1s ² 2s ² 2p ³	⁴ S	4	0
2	То же	² D _{5/2}	6	19223
3	» »	² D _{3/2}	4	19231
4	» »	² P	6	28840
5	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 3s	⁴ P	12	83340
6	То же	² P	6	86190
7	1s ² 2s ² 2p ⁴	⁴ P, ² S, ² D	24	88140
8	1s ² 2s ² 2p ³ (³ P) 3p	² S	2	93582
9	То же	⁴ D	20	94840
10	» »	⁴ P	12	95510
11	» »	⁴ S, ² D	14	96810
12	» »	² P	6	97790
13	1s ² 2s ² 2p ² (¹ D) 3s	² D	10	99660
14	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 4s	P	18	103860
15	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 4d	P, D, F	90	104900
16	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 4p	S, ² P, ⁴ P*, F	54	106900
17	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 5s 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 4d 1s ² 2s ² 2p ² (¹ D) 3p	P P, D, F ² D	118	110200
18	1s ² 2s ² 2p ² (¹ D) 3p 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 4d 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 5d 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 6s	² P S*, P*, D* P, D, F P	168	112700
19	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 6p 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 6d 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 7s	S*, P*, D* P, D, F P	162	114140
20	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 7p 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 8s 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 7d	S*, P*, D* P P, D, ² F, ⁴ F*	162	114960
21	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 8p 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 9s 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 8d	S*, F*, D* P P, D, ² F, ⁴ F*	162	115500
22	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 9p 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 9d 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 10s	S*, P*, D* P, D, ² F, ⁴ F* P	162	115900
23	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 10p, 11p 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 10d, 11d 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 11s, 12s	S*, P*, D* P, D, ² F, ⁴ F* P	324	116260
24	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 12p 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 12d 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 13s	S*, P*, D* P, D, ² F, ⁴ F* P	162 ⁶ 180 ⁸	116550
25	1s ² 2s ² 2p ² (³ P) nl 4 ≤ n ≤ 12, 3 ≤ l ≤ 11 1s ² 2s ² 2p ² (³ P) 13l; 1 ≤ l ≤ 12	L = l ; l ± 1	7560 ⁶ 9990 ⁶ 13014 ⁸	117345
26	1s ² 2s ² 2p ² (¹ D) 3p 1s ² 2s ² 2p ² (¹ D) 3d 1s ² 2s ² 2p ² (¹ D) nl 4 ≤ n ≤ 13; 0 ≤ l ≤ 12	² F* S*, P*, D*, F*, G* L = l , l ± 1 , l ± 2	4984 ^a 6424 ⁶ 8114 ⁸	132660

Таблица 1 (продолжение)

№ уровня	Состояние		Статистиче- ский вес	Энергия уровня, см ⁻¹
	электронная конфигурация	термы		
27	$1s^2 2s^2 2p^2 ({}^1S)nl \ 3 \leq n \leq 13;$ $0 \leq l \leq 12$	$L = l $	$\left. \begin{matrix} 1002^a \\ 1290^b \\ 1628^b \end{matrix} \right\}$	150000
28	$1s^2 2s^2 2p^3 ({}^4S)nl \ 3 \leq n \leq 13;$ $0 \leq l \leq 12$	$L = l $	$\left. \begin{matrix} 5010^a \\ 6450^b \\ 8140^b \end{matrix} \right\}$	164500
29	$1s^2 2s^2 2p^2 ({}^3D)nl \ 3 \leq n \leq 13;$ $1 \leq l \leq 12$	$L = l $	$\left. \begin{matrix} 15030^a \\ 19350^b \\ 24420^b \end{matrix} \right\}$	209600

* Уровень экспериментально не наблюдался.

a $n \leq 11$; b $n \leq 12$; B $n \leq 13$.

время расчеты [3] до 6000° К, [4] до 5000° К и [5] до 8000° К. Результаты всех расчетов, в том числе и нашего, согласуются между собой с точностью до величин, определяемых различием основных физических постоянных *.

Двухатомный азот N₂

Молекулярные постоянные. В табл. 2 приведены значения молекулярных постоянных 7 электронных состояний N₂, принятые для расчета термодинамических функций. Колебательные постоянные для основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ вычислены нами по методике, предложенной в [2], на основании экспериментальных данных, полученных в работах

Таблица 2
Молекулярные постоянные N₂ (в см⁻¹)

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	B_e	α_1	$D_e \cdot 10^4$
$X^1\Sigma_g^+$	0	2359,434	14,946	0,05111	0,00146	1,9983	0,01709 ^a	6
$A^3\Sigma_u^+$	50205,5	1460,11	13,863	0,003466	0,0022667 ^b	1,4550	0,0183	5,80
$B^3\Pi_g$	59583,4	1735,30	14,989	0,052839	0,0022079 ^b	1,6386	0,0185	5,93
$a^4\Pi_g$	69285,6	1693,70	13,825	—	—	1,6181	0,0183	6
$a^1\Sigma_u^-$	70500 ^r	1530	12,0	0,033	—	1,480	0,0164	6
$w^1\Delta$	74500 ^r	1548	8	—	—	1,498	0,0166	10
$^5\Sigma_g^+$	78887,5	12,1 ^l	—	—	—	—	—	—
$C^3\Pi_w$	89105	2035,1	17,08	-2,15	—	1,8259	0,0195	6

Примечание: a $\alpha_2 = 4,6 \cdot 10^{-5}$; b $-0,855 \cdot 10^{-9} \text{ в}^2$; B $-6,917 \cdot 10^{-12} \text{ в}^{10}$; r оценка; l приведено значение ω_e .

[6] ($v=0$), [7] ($v=2-3$ и $5-9$), [8] ($v=4$), [9] ($v=10-14$), [10] ($v=15-20$) и [11] ($v=21-25$, канты полос). Согласно этим значениям постоянных, колебательные уровни основного состояния сходятся к диссоциационному пределу N₂ (см. ниже) при $v_{\text{макс}} = 58$. Вращательные постоянные N₂ в этом состоянии приняты по работе [9]. Молекулярные постоянные N₂ в состояниях $A^3\Sigma_u^+$ и $B^3\Pi_g$ приведены в табл. 2 согласно данным, рекомен-

* Сравнение нашего расчета с расчетом Ступоченко и других до 20000° К см. [1].

дованным в работах [12, 13, 14]. Для корреляции колебательных уровней и диссоциационных пределов этих состояний нами были вычислены дополнительные постоянные в уравнении для $G_0(v)$, пропорциональные высоким степеням колебательного квантового числа v (см. [2]). Для остальных состояний N_2 в табл. 2 приведены значения молекулярных постоянных, рекомендованные в [9] ($a^1\Pi_g$), [15] ($a'^1\Sigma_u^-$), [16] ($w^1\Delta$) и [17] ($C^3\Pi_u$).

Электронные состояния N_2 с энергией возбуждения выше $90\,000\text{ см}^{-1}$ не рассматриваются нами, поскольку эти состояния дают несущественный вклад в расчеты термодинамических функций. Необходимо лишь отметить, что не исключена возможность существования еще неидентифицированных электронных состояний N_2 с энергиями возбуждения в области $60\,000\text{—}90\,000\text{ см}^{-1}$. На это, в частности, указывают недавно выполненные исследования [18, 19].

Термодинамические функции. Значения $Q_{\text{кол. вр}}$ и $TdQ_{\text{кол. вр}}/dT$ для состояний $X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ были вычислены непосредственным суммированием на БЭСМ АН СССР по молекулярным постоянным, приведенным в табл. 2. Значения $J_{\text{макс}}$ для каждого v всех трех состояний были вычислены по методу, изложенному в [2]. На рисунке графически представлена зависимость $J_{\text{макс}}$ от v для каждого состояния. Мультиплетность состояний $A^3\Sigma_u^+$ и $B^3\Pi_g$ учитывалась статистическим весом 3 и 6 соответственно в выражении $Q_{\text{кол. вр}}$. Поскольку энергии возбуждения этих состояний относительно высоки, более точный расчет с использованием соответствующих постоянных мультиплетного расщепления не имеет смысла. Составляющие остальных, более высоких возбужденных электронных состояний N_2 , приведенных в табл. 2, вычислялись по приближенным формулам, полученным в работе [20].

Общая погрешность вычисленных значений термодинамических функций N_2 при $T \leq 10\,000\text{—}12\,000^\circ\text{ К}$ обусловлена главным образом неточностью основных физических постоянных и не превышает $0,01\text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. При более высоких температурах погрешность функций возрастает из-за неточности молекулярных постоянных N_2 , пренебрежения возбужденными электронными состояниями, лежащими выше $90\,000\text{ см}^{-1}$, а также из-за неопределенности числа возбужденных электронных состояний, лежащих ниже $90\,000\text{ см}^{-1}$ (см. выше). При $20\,000^\circ\text{ К}$ погрешность функций составляет, по-видимому, $0,5\text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

В [2] проведено сравнение результатов нашего расчета и ряда расчетов других авторов до $20\,000^\circ\text{ К}$. Из расчетов, выполненных до 5000° К , следует отметить работу [21], в которой пересчитаны новым значениями постоянных результаты прежних расчетов, выполненных непосредственным суммированием. Таблица термодинамических функций N_2 [21] принята за основу в справочниках [3, 4]. Во всем интервале температур до 5000° К расхождения между нашими данными и данными указанных справочников не превышают $0,02\text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Расхождения такого же порядка имеют место в случае расчетов термодинамических функций N_2 , выполненных по методу Касселя до 5000° К [22].

Термодинамические функции N_2 приведены в табл. 4.

Расчет константы равновесия диссоциации N_2 . Константы равновесия диссоциации N_2 вычислялись по формуле

$$4,57584 \lg K_p = \Delta\Phi_T^* - \frac{\Delta H_0^0}{T},$$

где $\Delta\Phi_T^* = \Phi_T^*(N_2) - 2\Phi_T^*(N)$, а ΔH_0^0 — энергия диссоциации N_2 , принятая равной $225\,072 \pm 110\text{ кал/моль} = 78\,717 \pm 40\text{ см}^{-1}$, согласно рекомендации [23] на основании исследования преддиссоциации в состоянии $C^3\Pi_u$, выполненного в работе [24].

Оксид азота NO

Молекулярные постоянные. В табл. 3 приведены значения молекулярных постоянных 7 электронных состояний NO, принятые для расчета термодинамических функций. Колебательные постоянные основного состояния $X^2\Pi$, вычислены нами по методике, предложенной в [2], на основании экспериментальных данных, полученных в работах [25]

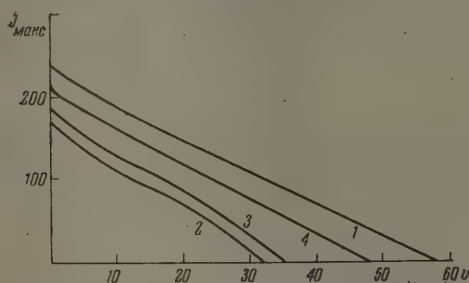
Таблица 3

Молекулярные постоянные NO (в см^{-1})

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	B_e	α_1	$D_0 \cdot 10^6$
$X^2\Pi$	0 ^a	1905,595	14,648	0,0724	0,002316	1,7046	0,00178	5,1
$A^2\Sigma^+$	43964,6	2374,8	16,46	—	—	1,9972	0,01928	6,0
$B^2\Pi$	45918	1038,20	8,224	0,1608	0,00462	1,124	0,012	2,7
$C^2\Pi$	52073	2455,7	18,9	—	—	2,008	0,054	5,4
$D^2\Sigma^+$	53085	2323,90	22,885	0,75	0,22	2,0026	0,02175	6,1
$B'^2\Delta$	60364,5	1216,6	15,88	—	—	1,330	0,019	—
$E^2\Sigma^+$	60629	2373,66	15,87	—	—	1,9863	0,0182	5,6

Примечание. ^a $A_0 = 123,3$.

($v = 1$), [26] ($v = 2-3$), [27] ($v = 4-13$) и [28] ($v = 16-23$, кванты поглощения). Согласно этим значениям постоянных, колебательные уровни основного состояния сходятся к диссоциационному пределу NO (см. ниже) при $v_{\text{макс}} = 47$. Вращательные постоянные NO в этом состоянии приняты по работам [29] (B_e , α_1), [25] (D_0) и [30] (A_0). Молекулярные постоянные NO в состоянии $A^2\Sigma$ приведены в табл. 3 согласно данным, рекомендованным



Зависимость $J_{\text{макс}}$ от v для состояний: 1 — $X^2\Pi$; 2 — $A^2\Sigma^+$; 3 — $B^2\Pi$; 4 — $C^2\Pi$ молекулы NO

в работе [31]; для состояний $B^2\Pi$ и $C^2\Pi$ значения колебательных и вращательных постоянных вычислены нами на основании экспериментальных данных, полученных в работах [31] и [32] соответственно. Для остальных состояний NO в табл. 3 приведены значения молекулярных постоянных, рекомендованные в работах [31] ($D^2\Sigma^+$), [33, 34] ($B'^2\Delta$) и [35] ($E^2\Sigma^+$).

У молекулы NO существуют более высокие электронные состояния, в частности состояния, образующие

ридберговские серии, однако экспериментальные данные для этих состояний весьма немногочисленны.

Термодинамические функции. Термодинамические функции NO были вычислены на основании молекулярных постоянных, приведенных в табл. 3. Расчет $Q_{\text{кол. вр}}$ и $TdQ_{\text{кол. вр}}/dT$ для состояния $X^2\Pi$ производился на БЭСМ АН СССР непосредственным суммированием по колебательным и вращательным уровням, задаваемым соответствующими уравнениями. График зависимости вычисленных значений $J_{\text{макс}}$ от v приведен на рисунке. Энергии вращательных уровней вычислялись по уравнениям Хилла и Ван Флека [36]. Вклад шести возбужденных состояний NO вычислялся по формулам, полученным в работе [20].

Общая погрешность вычисленных таким образом значений термодинамических функций NO при $T \leq 8000^\circ \text{K}$, так же как и в случае N_2 , не превышает $0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. При более высоких температурах погрешность

Термодинамические свойства одноатомного азота, двухатомного азота и окиси азота

T, °K	N ($\bar{M} = 14,008$)				N ₂ ($\bar{M} = 28,016$)				NO ($\bar{M} = 30,008$)			
	Φ_T°	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	кал/моль	Φ_T°	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	кал/моль	Φ_T°	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	кал/моль
	кал/моль·град				кал/моль·град				кал/моль·град			
293,15	31,5623	36,5305	1456	38,7026	45,6510	2037	-162,4508	42,8524	50,2144	2158	-107,1135	
298,15	31,6464	36,6146	1481	38,8202	45,7708	2072	-159,6259	42,9768	50,3351	2194	-105,2266	
400	33,1064	38,0746	1987	40,8634	47,8196	2782	-117,4278	45,1304	52,4322	2921	-77,0301	
500	34,2150	39,1832	2484	42,4169	49,3871	3485	-92,6892	46,7572	54,0417	3642	-60,4891	
600	35,1208	40,0890	2981	43,6899	50,6869	4198	-76,1758	48,0862	55,3853	4379	-49,4414	
700	35,8866	40,8548	3478	44,7713	51,8077	4925	-64,3662	49,2138	56,5497	5135	-41,5368	
800	36,5500	41,5182	3975	45,7141	52,8000	5669	-55,4989	50,1965	57,5827	5909	-35,5991	
900	37,1352	42,1034	4471	46,5518	53,6940	6428	-48,5947	51,0698	58,5133	6699	-30,9744	
1000	37,6586	42,6268	4968	47,3074	54,5098	7202	-43,0658	51,8572	59,3610	7504	-27,2897	
1500	39,6730	44,6412	7452	50,2854	57,7869	11252	-26,4405	54,9550	62,7409	11679	-16,1219	
2000	41,1023	46,0706	9937	52,4784	60,2239	15491	-18,0972	57,2258	65,2264	16001	-10,5210	
2500	42,2410	47,1800	12423	54,2278	62,1609	19833	-13,0762	59,0289	67,1885	20399	-7,1468	
3000	43,1172	48,0900	14918	55,6876	63,7662	24236	-9,7200	60,5278	68,8087	24843	-4,8892	
3500	43,8844	48,8674	17441	56,9419	65,1365	28681	-7,3166	61,8117	70,1883	29318	-3,2708	
4000	44,5510	49,5541	20012	58,0425	66,3318	33157	-5,5090	62,9355	71,3897	33817	-2,0526	
4500	45,1420	50,1779	22662	59,0236	67,3921	37658	-4,0988	63,9351	72,4545	38337	-1,1012	
5000	45,6749	50,7569	25410	59,9089	68,3451	42181	-2,9664	64,8357	73,4109	42876	-0,3364	
5500	46,1618	51,3025	28274	60,7158	69,2111	46724	-2,0355	65,6553	74,2796	47434	0,2928	
6000	46,6121	51,8222	31261	61,4572	70,0453	51298	-1,2555	66,4077	75,0759	52009	0,8203	
7000	47,4270	52,7987	37602	62,7821	71,4241	60494	-0,0178	67,7489	76,4955	61219	1,6582	
8000	48,1556	53,7012	44365	63,9419	72,6733	69851	0,9256	68,9222	77,7360	70510	2,2973	
9000	48,8187	54,5335	51433	64,9758	73,8043	79457	1,6726	69,9640	78,8405	79889	2,8036	
10000	49,4290	55,2993	58703	65,9117	74,8543	89426	2,2814	70,9024	79,8388	89364	3,2166	
11000	49,995	56,009	66154	66,770	75,850	99880	2,7883	71,757	80,752	98945	3,5612	
12000	50,525	56,683	73896	67,567	76,806	110868	3,2184	72,542	81,595	108636	3,8547	
13000	51,025	57,360	82355	68,314	77,732	122434	3,5890	73,269	82,379	118430	4,1090	
14000	51,503	58,094	92274	69,019	78,631	134568	3,9143	73,946	83,113	128338	4,3343	
15000	51,972	58,956	104760	69,689	79,501	147180	4,2069	74,580	83,808	138420	4,5392	
16000	52,443	60,015	121152	70,328	80,339	160176	4,4781	75,178	84,461	148528	4,7319	
17000	52,930	61,322	142864	70,941	81,143	173434	4,7378	75,742	85,080	158746	4,9204	
18000	53,445	62,877	169776	71,529	81,908	186822	4,9951	76,277	85,663	168948	5,1117	
19000	53,997	64,618	201799	72,095	82,633	202222	5,2565	76,786	86,216	179170	5,3114	
20000	54,586	66,440	237080	72,639	83,321	213640	5,5245	77,271	86,740	189380	5,5224	

увеличивается и может достигать $0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, что объясняется главным образом приближенным характером учета возбужденных электронных состояний.

Впервые таблица термодинамических функций NO в широком интервале температур (до 5000°K) была составлена Джонстоном и Чепменом [37] в 1933 г. методом непосредственного суммирования. Кроме того, в ряде справочников [3, 4] до последнего времени приводится одна и та же таблица термодинамических функций NO до 5000°K (до 6000°K в [3]), со ссылкой на неопубликованные расчеты Национального бюро стандартов США. Расхождения между результатами этих двух расчетов и нашего расчета невелики при низких температурах. С ростом температуры расхождения увеличиваются, достигая величины порядка $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ при $5000\text{--}6000^\circ \text{K}$. Это объясняется главным образом разницей в значениях молекулярных постоянных, принятых для расчета. Приближенный расчет термодинамических функций NO был выполнен в работе [38] до $12\,000^\circ \text{K}$ (см. [2]). Максимальное расхождение с результатами нашего расчета в этом случае составляет $0,29 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Недавно был опубликован расчет термодинамических функций NO до $25\,000^\circ \text{K}$, выполненный в работе [39]. Сравнение результатов нашего расчета и расчета [39] показывает удовлетворительное согласие данных только до $5000\text{--}6000^\circ \text{K}$. При увеличении температуры расхождения между результатами расчетов быстро растут и достигают $\sim 1,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ в значении S_{2000}° . Это объясняется, по-видимому, неточностью метода [47] (см. [2]).

Термодинамические функции NO приведены в табл. 4.

Расчет константы равновесия диссоциации NO. Поскольку результаты спектроскопических исследований не позволяют получить точное значение энергии диссоциации NO, мы вычислили эту величину на основании теплоты образования молекулы окиси азота, равной $\Delta H_{298,15}^\circ = 21,6 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$, измеренной еще в прошлом веке Берто [40, 41] и Томсеном [42]. Используя это значение, а также значения энергии диссоциации N_2 (см. выше) и O_2 [43], получаем $D_0(\text{NO}) = 150\,043 \pm 1000 \text{ кал/моль} = 54276 \pm 350 \text{ см}^{-1}$. При расчете константы равновесия диссоциации NO были использованы значения Φ_T^* для атомарного кислорода, вычисленные нами (расчет будет опубликован отдельно).

Выводы

1. Произведен выбор наиболее надежных значений молекулярных постоянных N, N_2 и NO, необходимых для точного расчета термодинамических функций соответствующих газов.

2. Выполнен расчет термодинамических функций газообразных N, N_2 и NO в идеальном состоянии при давлении 1 атм для температур $293,15\text{--}20000^\circ \text{K}$ методом непосредственного суммирования по уровням энергии на БЭСМ АН СССР.

3. Вычислены константы равновесия диссоциации на атомы N_2 и NO в интервале $293,15\text{--}20000^\circ \text{K}$.

Академия наук СССР
Институт горючих ископаемых

Поступила
7.VIII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гурвич, В. А. Квливидзе, Ж. физ. химии, **35**, 1672, 1961.
2. Л. В. Гурвич, В. С. Юнгман, Ж. физ. химии, **35**, 1927, 1961.
3. V. N. Huff, S. Gordon, V. E. Morrell, General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reactions, Ohio, 1950.
4. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Faffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, 3d Series, Washington, 1952.
5. H. G. Kolsky, R. M. Gilmer, P. W. Gilles, J. Chem. Phys., **27**, 494, 1957.

6. B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.*, **32**, 630, 1954.
7. P. G. Wilkinson, N. B. Houk, *J. Chem. Phys.*, **24**, 528, 1956.
8. O. R. Wulf, E. H. Melvin, *Phys. Rev.*, **55**, 687, 1939.
9. A. Lofthus, *Canad. J. Phys.*, **34**, 780, 1956.
10. В. И. Чулановский, *Изв. АН СССР. Сер. ест.-матем.*, **7**, 1313, 1935.
11. R. Herman-Montagne, *Ann. phys.*, **20**, 241, 1945.
12. P. K. Carroll, *Proc. Roy. Irish. Acad.*, **A54**, 369, 1952.
13. D. Sayers, P. K. Carroll, *Proc. Phys. Soc.*, **A66**, 577, 1953.
14. P. K. Carroll, D. Sayers, *Proc. Phys. Soc.*, **A66**, 1138, 1953.
15. A. Lofthus, *J. Chem. Phys.*, **25**, 494, 1956.
16. A. Lofthus, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1010, 1957.
17. G. Herzberg, *Molecular spectral and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules*, 2d Ed., N. Y.—London—Toronto, 1950.
18. K. D. Bayes, G. B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, **29**, 949, 1958.
19. F. LeBlanc, Y. Tanaka, A. Jursa, *J. Chem. Phys.*, **28**, 979, 1958.
20. Л. В. Гурвич, В. В. Коробов, *Ж. физ. химии*, **30**, 2794, 1956.
21. D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, W. I. Taylor, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **34**, 143, 1945.
22. J. Hilsenrath, C. Beckett, W. Benedict, L. Fano, H. Hoge, J. Masi, R. Nuttall, Y. Touloukian, H. Woolley, *Tables of thermal properties of gases*, Washington, 1955.
23. L. Brewer, A. W. Searcy, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 259, 1956 (перевод: *Успехи химии*, **27**, 966, 1958).
24. G. B. Battenbender, G. Herzberg, *Ann. Phys.*, **21**, 577, 1935.
25. H. W. Thompson, B. A. Green, *Spectrochim. acta*, **8**, 129, 1956.
26. N. L. Nichols, C. D. Hause, R. H. Noble, *J. Chem. Phys.*, **23**, 57, 1955.
27. F. A. Jenkins, H. A. Barton, R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **30**, 150, 1927.
28. M. Brook, J. Kaplan, *Phys. Rev.*, **96**, 1540, 1954.
29. R. H. Gillette, E. H. Eyster, *Phys. Rev.*, **56**, 1113, 1939.
30. J. H. Shaw, *J. Chem. Phys.*, **24**, 399, 1956.
31. R. F. Barrow, E. Miesher, *Proc. Phys. Soc.*, **A70**, 219, 1957.
32. G. Herzberg, A. Lagerqvist, E. Mischer, *Canad. J. Phys.*, **34**, 622, 1956.
33. E. Miescher, *Canad. J. Phys.*, **33**, 355, 1955.
34. E. Miescher, *Helv. Phys. Acta*, **29**, 401, 1956.
35. M. W. Fest, *Canad. J. Res.*, **A28**, 488, 1950.
36. E. H. Hill, J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **32**, 250, 1928.
37. H. L. Johnston, A. T. Chapman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 153, 1933.
38. W. Fickett, R. D. Cowan, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1349, 1955.
39. C. W. Beckett, L. Haar, *Proc. Conf. thermodynamic and transport properties of fluids*, London, 1957, p. 27.
40. Berthelot, *Ann. chim. phys.*, **20**, 255, 1880.
41. Berthelot, *Ann. chim. phys.*, **6**, 178, 1875.
42. J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig, 1882, 1883, 1886.
43. P. Brix, G. Herzberg, *Canad. J. Phys.*, **32**, 110, 1954.

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF MONO-AND DIATOMIC GASES OVER A WIDE TEMPERATURE RANGE.

III. N, N₂ AND NO IN THE IDEAL STATE UP TO 20000°K

V. S. Yungman, L. V. Gurvich, V. A. Kelividze, E. A. Prozorovskii and N. P. Rtishcheva (Moscow)

Summary

Based on selected best values for the molecular constants the thermodynamic functions (q_T^* , S_T^* and $H_T^* - H_0^*$) of N, N₂ and NO in the ideal state at 1 atm and 293.15–20 000° K have been calculated by direct summation on a high-speed electronic computer. The equilibrium dissociation constants of N₂ and NO into atoms have also been calculated.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ И СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук
и Г. П. Дезидерьев*

Исследования механизма электролитической полировки металлов приобретают в настоящее время значительно более широкий интерес, чем это может быть связано только с изучением самого процесса — важной, но все же узкой, технологической операции. Дело в том, что представления об электролитической полировке как о явлении особого, специфического характера все более теряют свою основу. Электролитическая полировка является частным случаем из широкой области явлений анодного растворения металлов, и механизм этого процесса может быть изучен только в аспекте общих представлений о механизме анодного растворения [1]. В свою очередь, раскрытие механизма электролитической полировки металлов является одним из важных приемов исследования процесса анодного растворения [2].

Для исследования электрополированной поверхности может быть очень эффективно использован электронный микроскоп. Структура электрополированной поверхности находится в прямой связи с электродекристаллизационным механизмом электролитической полировки [3].

Близкие по содержанию задачи ставятся и в других лабораториях [4]. Однако в большинстве из них электронномикроскопические исследования не рассматриваются как метод изучения процесса, как метод решения электрохимической задачи. Их использовали главным образом для характеристики чистоты поверхности, для оценки возможностей и предела сглаживания микронеровностей в процессе электролитической полировки. Но электронный микроскоп в настоящее время начинает находить себе широкое применение для решения электрохимических проблем [5], и одной из них должна являться проблема механизма электролитической полировки металлов.

В настоящее время все более отчетливо выявляется роль структуры металла на различных стадиях его анодного растворения. Особое значение приобретают представления об анодной пассивации металлов как о конкретном случае широко распространенного явления изменения истинной кинетики анодной реакции в результате изменения состояния металлической поверхности со временем и потенциалом [6].

Отметим, что Жакэ [7] в настоящее время решительно переходит к представлениям о ведущей роли структуры металла и к представлениям о ведущей роли предварительной обработки металла перед полировкой. Примерно через десять лет после первых публикаций в этом направлении нашей лабораторией [8] Жакэ приступает к подробному рассмотрению влияния различных деформаций на микрогеометрию электрополированной поверхности в связи с механизмом процесса. Он формулирует теперь свои представления о механизме анодного растворения, вообще, и электролитической полировки, в частности, почти в тех же понятиях и терминах, которые предложены нами несколько лет назад. Можно только сожалеть, что работы, опубликованные нашей лабораторией, видимо, ему неизвестны, как и некоторым другим исследователям, использующим в своих публикациях предложенные нами понятия и термины [9].

В работе С. И. Кричмара [10] изложена попытка примирить представления о де-кристаллизационном механизме процесса анодного растворения металла с представлением о лимитирующей роли диффузионных процессов при электролитической полировке. Однако сделанный автором вывод о возможности подавления структурного травления для шероховатостей порядка 10^{-3} — 10^{-5} см находится в очевидном противоречии с опубликованными нашей лабораторией результатами электронномикроскопического исследования электрополированной поверхности [11]. Ни на какое подавление структурного травления на всем протяжении процесса электролитической полировки электронномикроскопические фотографии поверхности не указывают. Имеет место только закономерное уменьшение масштабов травления, направляемое уменьшением масштабов электрохимической неоднородности поверхности. Если бы имело место подавление структурного травления, то оно прежде всего сказалось бы в исчезновении мельчайших фигур травления, как наиболее доступных подавлению. А электронномикроскопические фотографии свидетельствуют, наоборот, о постепенном развитии этих мельчайших фигур растворения.

Наши наблюдения подтверждаются и результатами, полученными другими исследователями [12]. В работе, выполненной в нашей лаборатории [13], отчетливо продемонстрирован механизм разработки тел кристаллитов при электролитической полировке поликристаллической меди и медных монокристаллов, приводящий к изменению масштабов травления.

В настоящей работе излагаются результаты микроскопических и электронномикроскопических исследований процесса электролитической полировки меди и латуни по отдельным его стадиям. Эти результаты наглядно иллюстрируют основной механизм процесса, его прямую и определяющую связь со структурой металла, и ту роль, которую в действительности играет диффузионная кинетика в процессе анодного растворения металлов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны листовая медь (холодный прокат) марки М1 и листовая латунь (холодный прокат) марки Л59. Первая — как образец однородного материала, вторая — неоднородного. Причины выбора таких образцов в их соотнесении будут ясны из дальнейшего описания полученных результатов.

Поскольку в литературе имеются указания на то, что расхождение экспериментальных данных и невоспроизводимость электронномикроскопической картины чаще всего связаны с недостаточно строгим соблюдением электрохимического режима [14], а сглаживание микрорельефа наилучшим образом реализуется в условиях предельного тока [10], в настоящей работе было предпринято предварительное изучение поляризационных кривых анодного растворения меди и латуни в растворах ортофосфорной кислоты различной концентрации и с различным содержанием растворенной меди с целью уточнения предельных условий. Анодный потенциал определялся как обычным путем — без выключения поляризующего тока, так и через 0,003 сек. после разрыва поляризующей цепи [15]. При каждой заданной начальной плотности тока образец — вертикальная пластинка выдерживался до достижения неизменяющегося во времени значения потенциала. Каждая точка для поляризационной кривой определялась на новом идентичном образце.

На основании этих предварительных опытов было установлено, что оптимальными условиями электролитической полировки прокатанных образцов являются: для меди — обработка их в 11,35 М растворе ортофосфорной кислоты, содержащем 4,8 г/л меди, при плотности тока 14,5 ма/см², для латуни — обработка в 11,35 М растворе ортофосфорной кислоты, содержащем 2,9 г/л меди при плотности тока 19 ма/см². В растворах других концентраций результаты оказываются менее воспроизводимыми как по точности соблюдения электрохимического режима, так и по качеству обработанной поверхности.

Образцы, протравленные до выявления отчетливой микроструктуры (медные — в течение 4 мин. при 20° в 10%-ном растворе персульфатаммония, а латунные в течение 2—3 мин. при 20° в смеси 25%-ного водного раствора аммиака и 3%-ной перекиси водорода), после металлографического контроля заведывались в электрополировочную ванну указанного выше состава и обрабатывались при оптимальном режиме. Плотность тока поддерживалась все время постоянной.

Изменение анодного потенциала во времени представлено в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены также значения коэффициента зеркального отражения, определенные по силе фототока селенового фотоэлемента.

Приведенные данные показывают, что коэффициент зеркального отражения достигает высоких значений уже через 11 мин. обработки. Достижение хорошей полировки во времени совпадает с достижением устойчиво-

го значения анодного потенциала, измеряемого как при включенном токе, так и при разомкнутой цепи. Особое значение этого результата для понимания механизма процесса будет отмечено при общем обсуждении всех полученных результатов.

По прошествии установленного времени образец извлекался из ванны, промывался, просушивался и вновь подвергался металлографическому

Таблица 1

Изменение анодного потенциала во времени для прокатанных медных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включенном поляризующем токе, в	Потенциал при разомкнутой цепи поляризации, в	Коэффициент зеркального отражения*, %
3	0,470	0,390	33,0
5	0,510	0,390	44,4
11	1,150	0,630	92,2
15	1,150	0,630	94,4
45	1,110	0,670	100,0
100	1,150	0,650	100,0

* За 100% принят коэффициент отражения серебряного зеркала.

Таблица 2

Изменение анодного потенциала во времени для прокатанных латунных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включенном поляризующем токе, в	Потенциал при разомкнутой цепи поляризации, в
3	0,430	0,350
5	0,434	0,356
11	0,670	0,370
45	0,790	0,430
100	0,790	0,410

контролю. Затем с него снималась лаковая реплика, которая оттенялась под небольшим углом ($\sim 10^\circ$) хромом и поступала на электронномикроскопическое исследование (электронный микроскоп ЭМ-3).

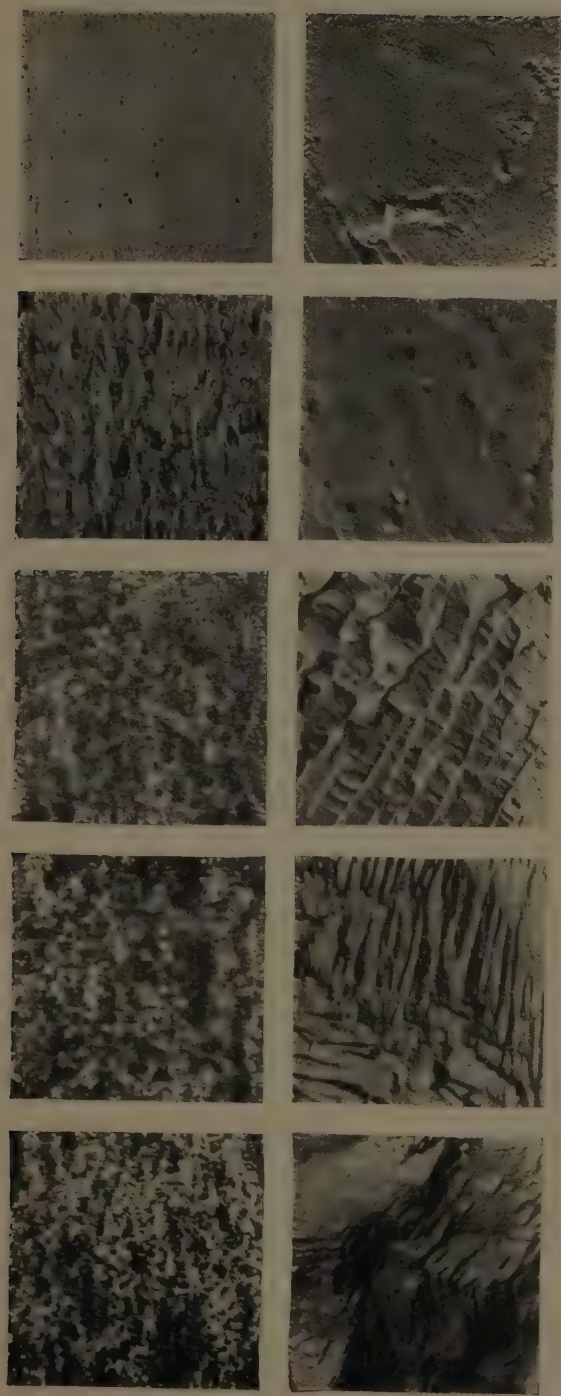
Металлографические ($200\times$) и электронномикроскопические ($23\,000\times$) фотографии поверхности прокатанных медных образцов, обработанных при указанных выше условиях, приведены на рис. 1, а для латунных образцов — на рис. 2.

Приведенные фотографии позволяют заключить, что оптические и электронномикроскопические снимки в своей последовательности наглядно отражают основные изменения, происходящие на поверхности в процессе электролитической полировки, или, другими словами, отражают ход процесса анодного растворения. На первое место на всех этих фотографиях (на всех стадиях процесса электролитической полировки) выдвигается процесс структурного травления. То, что оказывается скрытым при исследовании механизма электрополировки различными другими методами (снятием поляризационных кривых, кривых заряжения, кривых спада потенциала, моделированием и пр.) и что могло быть предвидено в основном только интуитивно, в данном случае раскрывается наглядно и убедительно.

Другая серия опытов проведена с образцами, отожженными в вакууме (медь — при 700° в течение полутора часов, а латунь — при 600° в течение двух часов). Электролит для обработки медных образцов — $11,35\text{ M}$ раствор ортофосфорной кислоты, содержащей $4,8\text{ г/л}$ меди, для латунных — тот же раствор кислоты с содержанием $2,9\text{ г/л}$ меди. Оптимальная плотность тока для электрополировки медных образцов — 21 ма/см^2 , для латуни — 16 ма/см^2 .

Образцы, протравленные до выявления отчетливой микроструктуры (латунные обрабатывались при 20° в аммиачном растворе хлорной меди), после металлографического контроля завешивались в электрополировочную ванну указанного выше состава и полировались при оптимальном режиме. Изменение анодного потенциала во времени представлено в табл. 3 и 4.

Как видно, отжиг меняет условия электрополировки и медных и латунных образцов. Отожженный материал, как более гетерогенный, имеет



0 3 5 11 100 мин

Рис. 1. Металлографические (верхний ряд) и электронномикроскопические (нижний ряд) фотографии поверхности прокатанных медных образцов по стадиям обработки (время в минутах)



100 мин

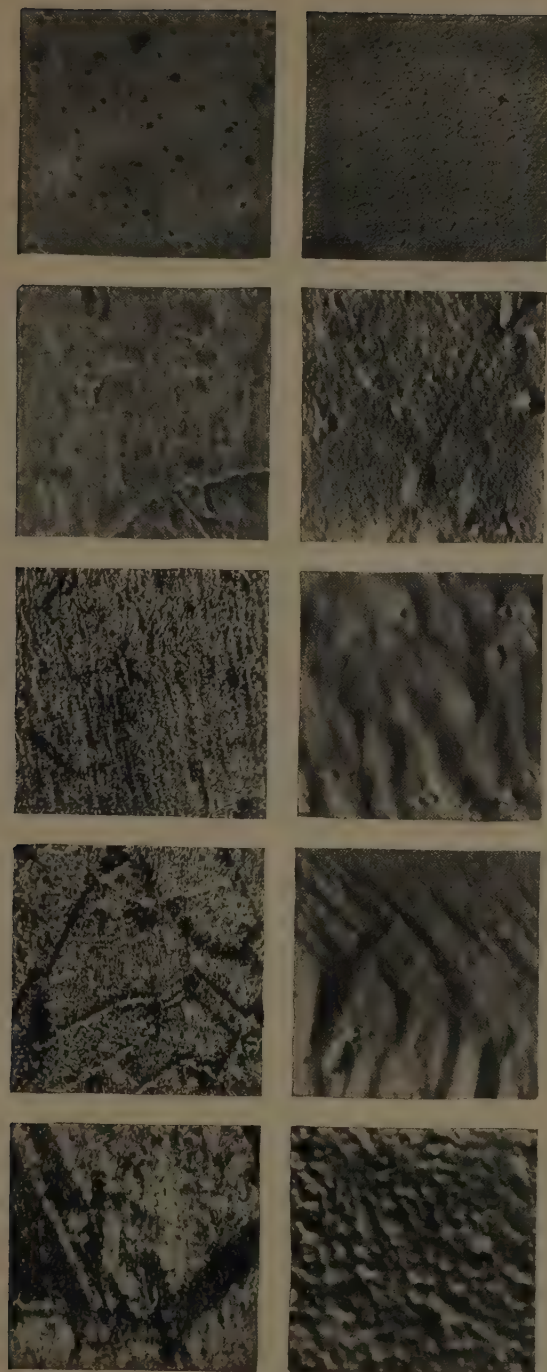
11

5

3

0

Рис. 2. Металлографические (верхний ряд) и электронномикроскопические (нижний ряд) фотографии поверхности прокатанных латуных образцов по стадиям обработки (время в минутах)



0

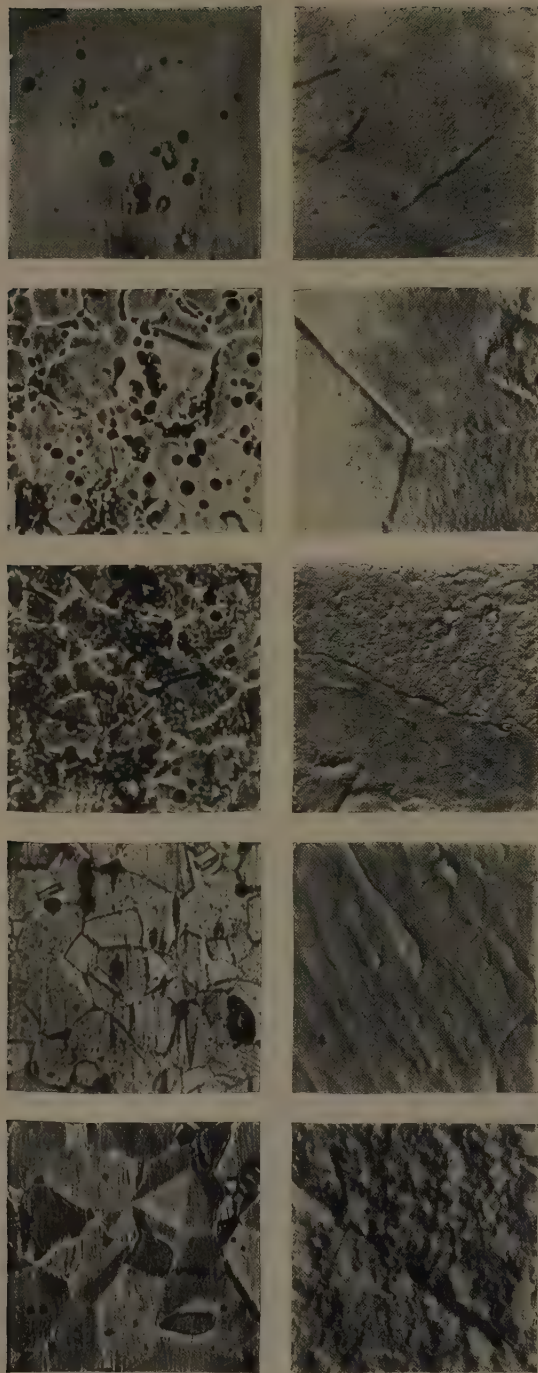
3

5

11

100 мин

Рис. 3. Металлографические (верхний ряд) и электронномикроскопические (нижний ряд) фотографии поверхности отожженных латунных образцов по стадиям обработки (время в минутах)



100 мин

11

5

3

0

Рис. 4. Металлографические (верхний ряд) и электронномикроскопические (нижний ряд) фотографии поверхностей отожженных медных образцов по стадиям обработки (время в минутах)

менее положительный потенциал, труднее пассивируется и медленное воспринимает электрополировку. Так, для медных образцов на 11-й минуте коэффициент отражения достигает только 90%, и потенциал возрастает только на 0,350 в. Оптимальное значение коэффициента отражения также меньше, чем для прокатанных образцов. Все это указывает на прямую связь условий электрополировки со структурой металла.

Таблица 3

Изменение анодного потенциала во времени для отожженных медных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включенном потенциальном токе, в	Потенциал при разомкнутой цепи потенциализации, в	Коэффициент зеркального отражения, %
3	0,450	0,350	29,1
5	0,470	0,350	37,5
11	0,800	0,390	89,5
15	0,910	0,510	91,5
45	—	0,570	96,0
100	0,990	0,590	96,0

Таблица 4

Изменение анодного потенциала во времени для отожженных латунных образцов

Время обработки, мин.	Потенциал при включенном потенциальном токе, в	Потенциал при разомкнутой цепи потенциализации, в
3	0,450	0,330
5	0,450	0,330
11	0,873	0,378
45	0,930	0,510
100	0,938	0,498

Металлографические ($200\times$) и электрономикроскопические ($23\,000\times$) фотографии отожженных медных образцов, обработанных при указанных выше условиях (протравленных и электрополированных в течение различного времени), приведены на рис. 3, а отожженных латунных образцов — на рис. 4.

И в данном случае на всех приведенных фотографиях, на всех стадиях процесса электролитической полировки совершенно отчетливо выявляется процесс структурного травления.

Обсуждение результатов

Из практики электрополировки хорошо известно, что как бы ни была высока чистота исходной поверхности при заданном режиме процесса, обеспечивающем получение в дальнейшем гладкой и блестящей поверхности, в первые моменты всегда имеет место структурное травление. Этот результат находится в противоречии с представлением о ведущей роли исходной шероховатости и связанной с ней лимитирующей роли диффузионной кинетики. Действительно, шероховатость отсутствует или имеет масштабы, не отвечающие возможностям проявления влияния диффузионных процессов [16], а избирательное электрохимическое травление имеет место.

Рациональным объяснением является то, которое принимает ведущую роль электрохимической неоднородности исходной поверхности. Как бы ни была чиста поверхность, она всегда неоднородна в электрохимическом отношении [17]. Этим и определяется структурное травление, являющееся, таким образом, естественным следствием электродекристаллизационного механизма анодного растворения металла. При наличии же геометрической неоднородности электрохимическая неоднородность может только усиливаться.

На такой исходной поверхности структурное травление в первой своей стадии развивается в довольно больших масштабах и на участках с относительно большой разностью потенциалов приводит к образованию глубоких фигур травления, о чем свидетельствуют как оптические, так и электронные микрофотографии, приведенные в настоящей работе.

Прокатанный, относительно мелкозернистый материал имеет отчетливую текстуру. Хорошо заметные фигуры травления ориентированы по

направленно прокатки, а не представляют собой хаотических нагромождений, которые должны были бы выявиться, если бы процесс определялся главным образом микрогеометрией исходной поверхности.

Отожженный, крупнозернистый, дезориентированный материал травится более хаотично. Этот результат также трудно объяснить, если связывать его только с исходной микрогеометрией. При отжиге в вакууме микрогеометрия не должна принципиально меняться, особенно в отношении ориентации. Только структурные изменения в металле могут определить и определяют отмеченные на микрофотографиях распределения фигур травления.

В развитии фигур анодного растворения, естественно, большую роль должен играть свободный доступ акцептора к местам растворения. В рассматриваемом нами случае не представляется существенным, что играет роль акцептора — фосфорная кислота или вода. В обоих случаях роль диффузионного механизма в доставке акцептора совершенно ясна и очевидна [18]. Но эта роль отлична от той, которую приписывают диффузионному механизму в распространенных теориях электролитической полировки [19]. В этих теориях диффузионный механизм является лимитирующим фактором при снятии шероховатости. К пику, в силу их чисто геометрических преимуществ, доступ акцептора облегчен и они растворяются, тогда как к впадинам доступ затруднен и они пассивируются.

Такое представление находится в противоречии с фактом выравнивания шероховатостей размера, что диффузия уже не может играть заметной роли. Для подобных случаев приходится принимать другой механизм процесса и тем самым ставить под сомнение общность диффузионного механизма, что и случилось с некоторыми сторонниками диффузионного механизма, вынужденными признать его ограниченность и перейти к другим представлениям [10]. Действительная роль диффузионного механизма доставки акцептора к местам растворения заключается в ограничении травления в глубину, несмотря на значительную разницу в потенциалах соответствующих элементов поверхности.

В начале обработки доступ акцептора обеспечен практически ко всем участкам поверхности и поэтому для развития фигур анодного растворения нет ограничений. На участках с большой разностью потенциалов фигуры растворения достаточно глубоки, хорошо выявляются (и на исходной поверхности прокатанных образцов, и через 3—5 мин. обработки). На участках с меньшей разностью потенциалов, какими, очевидно, являются крупные зерна отожженных образцов, на исходной поверхности кристаллографически отчетливые фигуры растворения не обнаруживаются. Это объясняется тем, что в поле зрения электронного микроскопа помещается только небольшой участок одиночного кристалла; его травление связано с электрохимической неоднородностью субмикроскопического порядка (дислокация, напряжения и другие).

Электрохимическая обработка такого участка, даже кратковременная, ведет к усиленной разработке образовавшейся фигуры растворения в соответствии с кристаллохимическим характером участка, и уже через 3 мин. появляется отвечающая ему четкая геометрическая характеристика.

В последующие стадии обработки доступ акцептора в глубины образовавшихся фигур растворения затрудняется, что приводит к задержке их развития. Возникает своеобразное пассивирование этих участков и процесс растворения переходит на новые участки с меньшей исходной разностью потенциалов.

Таким образом, процесс углубления фигур анодного растворения заменяется процессом их расширения по площади. Приведенные выше электронномикроскопические фотографии являются наглядной иллюстрацией этого процесса.

Сглаживание шероховатости, таким образом, всегда начинается с образования мельчайших фигур растворения, разбросанных по поверхности

соответствии с расположением участков наибольшей электрохимической неоднородности, и на всем протяжении процесса электрополировки осуществляется этим механизмом. Углубление фигур травления идет до тех пор, пока доставка акцентора к местам растворения не становится лимитирующим явлением; тогда прекращается рост фигур растворения в глубину и начинается их распространение на соседние участки. Так, в процессе растворения постепенно вовлекается вся поверхность, а масштабы травления постепенно уменьшаются в соответствии с уменьшением масштабов электрохимической неоднородности. На средних стадиях анодного растворения еще отчетливо наблюдаются и постепенно выглаживающиеся относительно крупные фигуры растворения, и огромное количество мелких фигур, продолжающих растворение в субмикроскопических масштабах.

Очень наглядным в этом отношении является сопоставление результатов микроскопического исследования поверхности по стадиям ее полировки электронномикроскопическим.

Как показывают оптические (200 \times) микрофотографии, для прокатанного материала внешний эффект химического травления в известной степени отвечает ориентации кристаллов в направлении прокатки (текстура). При этом для латуни Л59 как материала, обладающего большей электрохимической неоднородностью, ориентация кристаллитов в направлении прокатки наблюдается в значительно меньшей степени, чем для меди.

Электролитическая полировка не только не затухивает этот эффект, как следовало бы ожидать в случае структурного травления, а, наоборот, еще резче выявляет. Полированные (светлые) участки поверхности вытянуты в направлении прокатки. Постепенно кристаллиты растворяются, фигуры растворения расширяются, несколько округляются, объединяясь соседними, и следы этого процесса видны на микрофотографиях в виде нарастающих светлых участков, ориентированных в направлении прокатки.

На электронномикроскопических снимках эффект травления исходной поверхности (в пересульфате аммония) также отвечает ориентации кристаллов — травление выявляет здесь многочисленные ориентированные штрихи внутри их тел. Эти внутрикристаллические сдвиги также не затухиваются электролитической полировкой, а в дальнейших стадиях вырабатываются; происходит расширение соответствующих площадок и их объединение.

Особенно наглядно это видно при сопоставлении оптической микрофотографии медного образца, полированного 11 мин., с электронномикроскопической. И на первой обнаруживаем блестящие участки, вытянутые в направлении прокатки, и на второй они проявляются в виде вытянутых фигур анодного растворения, покрытых более мелким рисунком, отвечающим мелким структурным неоднородностям. Линейные размеры блестящих площадок на верхнем снимке примерно соответствуют вытянутым фигурам на нижнем, что следует из сопоставления увеличений ($23\ 000 : 200 \approx 100$).

Относительно большая электрохимическая неоднородность латуниных образцов находит себе дополнительное проявление в том, что на электронномикроскопических фотографиях легче могут быть найдены стыки разнородно ориентированных кристаллитов. Для медных образцов это явление редкое.

На отожженном материале видим в принципе ту же картину химического и электрохимического растворения, что и на прокатанном, но картина уже соответствует структуре отжига. И в этом случае имеет место не давление травления, а, наоборот, активное разрушение поверхности кристаллитов. Мельчайшие участки крупных кристаллитов все время находятся в активном состоянии и разрабатываются, расширяя свою поверхность.

Поскольку на отожженном материале кристаллиты значительно круп-

нее, чем на прокатанном, следы их разработки становятся заметными уже при небольшом увеличении (200 \times).

Отжиг дезориентирует расположение кристаллитов и поэтому отполированные элементы поверхности не имеют ориентировки ни на оптических, ни на электронномикроскопических фотографиях.

На последних стадиях электролитической полировки на отожженном материале заметно очень мелкое травление, что указывает на то, что и здесь при электролитической полировке имеет место не подавление структурного травления, а активная разработка электрохимически неоднородных участков поверхности. Разрабатываются межкусталлитные границы, разрабатываются и сами тела кристаллитов. И эта постепенная, но неизменно активно идущая разработка поверхности приводит к ее сглаживанию. Но и сглаженная поверхность несет на себе следы структурного травления, масштабы которого позволяют его обнаружить при помощи электронного микроскопа.

Если на прокатанном материале наблюдалась существенная разница в результатах анодной обработки медных и латунных образцов, вызванная разницей в их электрохимической неоднородности, то на отожженных образцах эта разница уже сглаживается в связи с тем, что при отжиге оба материала становятся более или менее одинаково дезориентированными. Относительно большая электрохимическая неоднородность латунных образцов проявляется только в более легком обнаружении на электронномикроскопических фотографиях стыков различно ориентированных кристаллитов.

В связи с изложенными представлениями о механизме электролитической полировки следует сделать несколько замечаний по результатам очень интересной работы Поппа и Шпена [20]. Эти исследователи верно подметили, что структура электрополированной поверхности находится в связи с условиями обработки, определяемыми кривой ток — напряжение. Но они не обратили внимания на то, что в процессе электрополировки реальные условия обработки всегда изменяются во времени, переходя от тех, которые отвечаютначальному участку поляризационной кривой, к тем, которые отвечают концу ее прямолинейного участка. Таким образом, структура электрополированной поверхности зависит, несомненно, от времени обработки. И, конечно, не потому, что во времени меняется механизм процесса — сначала лимитирует скорость разрушения решетки металла, а потом скорость диффузии акцептора. С течением времени происходит изменение масштабов электрохимического травления вслед за изменением масштабов электрохимической неоднородности поверхности.

Поппа и Шпен не обратили внимания на то, что происходит непрерывная разработка тел кристаллитов, хотя некоторые их электронномикроскопические снимки и требуют сделать этот вывод. Данные, приведенные в настоящей работе, полностью его обосновывают.

В настоящее время в большинстве теорий электролитической полировки металлов допускается, что начало процесса обязано специфическому локальному пассивированию, причиной которого следует считать образование различных пленок на поверхности и у поверхности металла — вязких жидкостных, окисных солевых, газовых и др. Только при наличии подобных пленок и их надлежащем распределении на обрабатываемой поверхности и возможна якобы электролитическая полировка — избирательное растворение незащищенных пленками выступов.

Однако категоричность и убедительность такого утверждения находится в противоречии с тем общеизвестным фактом, что электролитическая полировка возможна только как продолжение и завершение стадии структурного травления. Казалось бы, сразу можно создать условия локальной пассивности (за счет химической поляризации и диффузионных ограничений), и следовательно, — условия электрохимического выравнивания. Однако без стадии травления электрополировка все еще не имеет места.

Этот очевидный практический результат в сочетании с изложенными в настоящей работе представлениями о механизме электрополировки, как о декристаллизационном процессе с постепенным уменьшающимися масштабами фигур растворения, позволяет утверждать, что обнаруживаемая пассивность полирующегося анода есть не причина, а следствие процесса полировки. Причиной является спонтанный процесс уменьшения, выравнивания электрохимической неоднородности обрабатываемой поверхности. Активные участки постепенно уничтожаются и анод в целом приобретает нарастающую пассивность.

Таким образом, возникновение разнообразных пассивирующих пленок также является не причиной, а следствием процесса. Пленки несомненно могут существовать во многих (но не во всех) случаях электрополировки, но они совершенно не обязательны для осуществления полировки. Это соображение, на наш взгляд, рационально разрешает несколько затянувшийся спор о природе и значении пленок в процессе электрополировки.

Какова же роль различных факторов электролиза (природа электролита, плотность тока, температура) в процессе электролитической полировки? Очевидно, все эти факторы регулируют изменение масштабов электрохимического травления поверхности во времени. В соответствующем электролите при повышенной плотности тока и при повышенной температуре быстрее устраняются участки с большей электрохимической неоднородностью.

В экспериментальной части указывалось, что хорошие результаты электролитической полировки прокатанных медных образцов могут быть достигнуты практически на одиннадцатой минуте обработки. К этому же моменту анодный потенциал достигает устойчивых значений. Для отожженных медных образцов положение существенно меняется. Потенциалы их более отрицательны, что подтверждает представление об их большей электрохимической неоднородности. На 11-й минуте обработки имеет место скачок потенциала, измеренного при включенном поляризующем токе, но почти в два раза меньший, чем в случае прокатанных образцов. Потенциал при разомкнутой цепи поляризации к этому времени практически почти не изменяется. Для прокатанных образцов скачки потенциалов, измеренные при включенном поляризующем токе и при разомкнутой цепи, совпадают по времени, но имеют существенно различное значение. Близкие к описанным наблюдения имеют место и для латунных образцов.

Большие скачки потенциалов при включенном поляризующем токе вызываются нарастающей в процессе пленкой с повышенным сопротивлением. При измерении потенциала при разомкнутой цепи поляризации эта составляющая исключается. Измеренный в данных условиях потенциал отражает состояние чистой поверхности и происшедшие концентрационные изменения. Следовательно, скачок потенциала, отмеченный на 11-й минуте обработки прокатанных образцов, отражает существенное уменьшение электрохимической неоднородности, связанное с выглаживанием поверхности. На отожженных образцах этот скачок отсутствует потому, что выравнивание гетерогенной, электрохимически неоднородной поверхности к этому времени еще не наступило. Но оно наступит несколько позднее, и на 15-й минуте уже обнаруживается скачок потенциала.

Таким образом, отмеченные выше представления о том, что пассивность электрополирующейся поверхности определяется ее выравниванием (устранением электрохимической неоднородности), получает еще одно убедительное подтверждение.

Выводы

1. Специфическая тонкая структура электрополированной поверхности, выявленная электронномикроскопическим исследованием, является естественным результатом декристаллизационного механизма процесса анодного растворения.

2. Ведущую роль в процессе анодного растворения металлов играет электрохимическая неоднородность исходной поверхности, определяющая масштабы структурного травления.

3. Изменение масштабов структурного травления связано с диффузионными ограничениями по акценту, в чем и заключается действительная роль диффузионной кинетики в механизме электролитической полировки.

Казанский филиал АН СССР
Химический институт

Поступила
8.VIII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский, Тезисы докл. на совещ. по механизму электролит. полировки металлов, Казань, 1957, стр. 4.
2. С. Chalin, Rev. gén. électr., 65, 87, 1956; цит. по РЖХимия, 23, 72, 1956.
3. Г. С. Воздвиженский, Докл. АН СССР, 59, 1587, 1948; Ж. техн. физ., 18, 403, 1948; Г. С. Воздвиженский, Г. П. Деэидерьев, В. А. Дмитриев, Докл. АН СССР, 65, 697, 1949; Г. С. Воздвиженский, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 13, 28, 1948; Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 21, 15, 1956; Н. И. Березина, Г. С. Воздвиженский, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 22, 1958.
4. A. Politicki, H. Fischer, Z. Elektrochem., 56, 326, 1952; E. J. Coule, M. Cohen, Canad. J. Chem., 31, 237, 1953; H. Fischer, L. Koch, Metall., 17/18, 481, 1952; П. В. Шиголов, Ж. физ. химии, 29, 682, 1955; Н. Рорра, H. Spräh, Metalloberfläche, 10, 329, 1956.
5. А. Н. Фрумкин, Н. А. Шумилова, Отчет о командировке в Англию, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 2.
6. Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева, Ж. физ. химии, 30, 1990, 1956; Н. Я. Бунз, Я. М. Колотыркин, Докл. АН СССР, 111, 1050, 1956; Я. М. Колотыркин, Тезисы докл. на совещ. по механизму электролит. полировки металлов, Казань, 1957, стр. 3.
7. P. Jasquet, Compt. rend., 242, 1990, 1956; P. Jasquet, Rev. metallurgie, 54, 663, 1957.
8. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Деэидерьев, В. А. Дмитриев, Докл. АН СССР, 65, 697, 1949; Авторское свидетельство № 8096 от 10 января 1949 г.; Изв. КФАН СССР. Сер. хим. н., 1, 63, 1950; Ж. физ. химии, 25, 574, 1951.
9. Z. Wojosik, Metaux. (corros. inds.), 33, 163, 1958; цит. по РЖХимия, 1, 320, 1959.
10. С. И. Кричмар, Докл. АН СССР, 122, 424, 1958.
11. Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук, Г. П. Деэидерьев, Докл. АН СССР, 120, 101, 1958.
12. H. Fischer, L. Koch, Metall., 17/18, 481, 1952.
13. В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская, В. А. Христофоров, Изв. КФАН СССР. Сер. хим. н., 4, 115, 1957.
14. Н. Рорра, H. Spräh, Metalloberfläche, 10, 358, 1956.
15. С. И. Березина, А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Т. Н. Гречухина, Г. П. Деэидерьев, Ж. физ. химии, 29, 237, 1955.
16. Г. С. Воздвиженский, Тр. 4-го совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 617.
17. Г. В. Акимов, Тр. совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 105.
18. G. Lucien, J. Andre, J. Phys. Chem., 57, 701, 1953; Г. С. Воздвиженский, А. И. Турашов, Изв. КФАН СССР. Сер. хим. н., 3, 75, 1957.
19. J. Edwards J. Electrochem. Soc., 100, 189, 1953.
20. Н. Рорра, H. Spräh, Metalloberfläche, 10, 329, 1956.

MECHANISM OF ELECTROLYTIC POLISHING OF METALS AND THE STRUCTURE OF THE ELECTROPOLISHED SURFACE FROM ELECTRON MICROSCOPIC DATA

G. S. Vozdvizhenskii, G. A. Gorbachuk and G. P. Dezider'ev (Kazan)

Summary

The results of microscopic and electron microscopic investigations of the separate stages of the electrolytic polishing of copper and brass have been investigated. These clearly demonstrate that the process proceeds principally according to the electrodecrystallization mechanism, which is directly connected with and the determinative factor of the metal structure. The importance of diffusion kinetics in the electrolytic polishing process has been clearly shown; primarily manifested in the formation and extent of development of anodic dissolution figures.

МЕТОД ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ

III. МЕТОД РАСЧЕТА ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

В. И. Лозгачев

Решения уравнения диффузии при обмене [1] имеют вид:

а) для полубесконечного стержня

$$c(x, t) = U + (c(0) - U) \left[\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{h}{Dr_c} \left(\frac{w_1(x, t)}{q_1} - \frac{w_2(x, t)}{q_2} \right) \right], \quad (1)$$

где $c(0)$ — начальная концентрация изотопа в образце, U — стационарная концентрация изотопа в системе

$$w_i(x, t) = e^{q_i x + q_i^2 Dt} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + 2q_i Dt}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad \operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z,$$

$q_1 = (1 + r_c)/2\delta$, $q_2 = (1 - r_c)/2\delta$, $r_c = \sqrt{1 - 4\delta h/D}$, $\operatorname{erf} z$ — интеграл Гаусса; δ — толщина обменного слоя; $h = \Omega n_0 / \rho$, где Ω — коэффициент перехода [2]; n_0 — скорость испарения, $г/см^2 \cdot сек$; ρ — плотность вещества в конденсированной фазе, $г/см^3$;

б) для ограниченного стержня

$$c(x, t) = U + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \lambda_n (x - l) e^{-\lambda_n^2 Dt}$$

где

$$a_n = 4(c(0) - U) \frac{\sin \lambda_n l + \lambda_n \delta \cos \lambda_n l}{2\lambda_n l + \sin 2\lambda_n l + 4\lambda_n \delta \cos^2 \lambda_n l}, \quad (2)$$

l — длина стержня без обменного слоя, λ_n — корни уравнения

$$\operatorname{tg} \lambda l = \frac{h}{D\lambda} - \delta \lambda. \quad (3)$$

Выражения (1) и (2) дают распределение концентрации изотопа по длине образца в любой момент времени и являются общими для донора и акцептора (последние будем обозначать индексами 1 и 2) при равной их длине.

Выражением (1) удобно пользоваться для определения скорости испарения в начальной стадии процесса обмена, а выражением (2) — для определения коэффициентов диффузии в стадии регулярного режима.

Учет геометрических факторов. Влияние геометрии сосуда на скорость обмена определяется коэффициентом перехода Ω [2]:

$$\Omega(\alpha) = \frac{P}{\alpha + P(1 - \alpha)}, \quad (4)$$

где α — коэффициент конденсации, $P = \Omega(1)$ — функция, зависящая от формы и размеров сосуда и образцов и от размещения последних в обменной камере.

При одностороннем обмене $\Omega(\alpha)$ совпадает с вероятностью перехода $\omega(\alpha)$ (см. [2]), где $P = \vec{W} = \omega(1)$ ($0 \leq P \leq 1$). При двустороннем обмене для сосудов и образцов произвольной формы

$$P = \vec{W} + \overleftarrow{W} \quad (0 \leq P \leq 2), \quad (5)$$

где $\vec{W}, \overleftarrow{W}$ — вероятности попадания изотопа с одного образца на другой при $\alpha = 1$. Для сосуда, изображенного на рис. 1, при $s'_0 = s''_0 = s_0$ и $s_1 = s_2 = s$

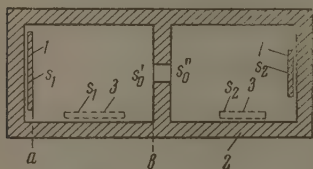


Рис. 1. Схема обменной камеры: 1 — образец, 2 — корпус камеры, 3 — вариант расположения образцов в одной плоскости

$$\vec{W} = \overleftarrow{W} = \frac{\vec{W}_{1k}}{\vec{W}_1 + 2k(1 - \vec{W}_1)},$$

где W_1 соответствует переходам $s \rightarrow s_0$ и $s \rightarrow s_0$ (k — проходимость отверстия s_0). В общем случае метод расчета $\omega(1)$ и W_1 дается в работах [9, 10, 11].

С л у ч а й γ -л у ч е й. Активность достаточно тонкого образца в этом случае будет пропорциональна общему количеству имеющихся в нем радиоактивных атомов. Количество активных частиц, накопившихся за время t в акцепторе, найдем по формуле, аналогичной выражению расхода тепла при теплообмене

$$N_2^* = h s_2 \int_0^t (U - c(0, t)) dt, \quad (6)$$

где s_2 — площадь диска-акцептора, $c(0, t)$ — концентрация радиоактивных атомов в обменном слое (при $x = 0$).

В результате интегрирования (6) получаем:

а) для полубесконечного стержня, согласно (1),

$$N_2^*(t) = (U - c(0)) s_2 \left\{ \delta + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} - \frac{D}{h} + \frac{D}{8hr_c} [(1 + r_c)^3 w(q_2 \sqrt{Dt}) - (1 - r_c)^3 w(q_1 \sqrt{Dt})] \right\}, \quad (7)$$

где $w(z) = e^{z^2} \operatorname{erfc} z$ — табличная функция [5].

б) для ограниченного стержня, согласно (2),

$$N_2^*(t) = U s_2 (l + \delta) + \frac{h s_2}{D} \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\cos \lambda_n l}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D t}, \quad (8)$$

так как

$$N_2^*(\infty) = U s_2 (l + \delta).$$

Полученные выражения удобно представить в критериальной форме. В соответствии с теорией подобия [3], введем независимые переменные

$$\frac{Dt}{x^2} = Fo, \quad \frac{hx}{D} = Bi, \quad \frac{\delta}{x} = K,$$

где x — расстояние данной точки от поверхности образца (x — фиксировано, в случае ограниченного стержня полагаем $x = L = l + \delta$).

По аналогии с критериями подобия из области теплопроводности, Fo есть критерий Фурье, Bi — критерий Био [4]. Критерий K аналога не имеет. Обозначив $\theta_2 = N_2^* / U s_2 x$, из (7), положив $c(0) = 0$, будем иметь безразмерную форму

$$\theta_2 = K - \frac{1}{Bi} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Fo} + \frac{(1 + r_c)^3}{8Bi r_c} w(q_2 \sqrt{Fo}) - \frac{(1 - r_c)^3}{8Bi r_c} w(q_1 \sqrt{Fo}),$$

$$q_1 = \frac{1 + r_c}{2K}, \quad q_2 = \frac{1 - r_c}{2K}, \quad r_c = \sqrt{1 - 4BiK}. \quad (9)$$

Величина θ_2 выражается через активности образца и эталона соотношением

$$\theta_2 = \frac{N_2^*}{U_{s_2x}} = \frac{I_2}{I_{\text{вт}}},$$

$$x = \frac{m(s_1 + s_2)}{s_1 s_2 \rho},$$

m — вес материала донора в эталоне.

Из (8) аналогично получим

$$\theta_2 = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\mu_n^2 F_0}, \quad (10)$$

где

$$\theta_2 = \frac{N_2^*}{U_{s_2L}}, \quad \mu_n = \lambda_n L, \quad c_n = \frac{2Bi^2}{\mu_n^2 [(1-K)(Bi - K\mu_n^2) + \mu_n^2 + Bi]}^*.$$

Трансцендентное уравнение (3) при этом принимает вид

$$\operatorname{tg} (1 - K) \mu = \frac{Bi}{\mu} - K\mu. \quad (11)$$

Влияние критерия K на величину θ . Из анализа выражения (9) следует, что $\lim_{\partial K} \frac{\partial \theta}{\partial K}$ принимает значения 0 ($F_0 \rightarrow 0$) 1 ($F_0 \rightarrow \infty$), 0 ($Bi \rightarrow 0$), 1 ($Bi \rightarrow \infty$). Эти равенства показывают, что для полубесконечного стержня при измерениях по γ -лучам толщина обменного слоя может не приниматься в расчет при малых временах опыта или при малой величине Bi , но она может заметно сказываться при больших значениях F_0 и Bi . На рис. 2 приведены графики функций $\theta = \theta(K)$ для различных значений критериев F_0 и Bi . Как видно из рис. 2, влияние критерия Bi проявляется сильнее, чем F_0 . Уже при $Bi = 10$ наклон кривой весьма близко подходит к предельному. Тангенс угла наклона кривой $\theta(K)$ к оси K в точке $K = 0$ равен

$$\operatorname{tg} \varphi = 1 - \frac{2}{V\pi} y + w(y) (2y^2 - 1), \quad (12)$$

где $y = Bi \sqrt{F_0}$, при $K=1$ $\operatorname{tg} \varphi=0$.

В случае ограниченного стержня производная $\partial \theta / \partial K$ равна

$$-\sum_1^{\infty} \frac{\partial c_n}{\partial K} e^{-\mu_n^2 F_0} > 0 \quad (F_0 \rightarrow 0),$$

$$0 \leq K \leq 1$$

$$0(F_0 \rightarrow \infty), 0(Bi \rightarrow 0), \quad \frac{2}{(1-K)^2} \sum_1^{\infty} \frac{1 + 2\mu_n^2 F_0}{\mu_n^2} e^{-\mu_n^2 F_0} (Bi \rightarrow \infty).$$

т. е. θ слабо зависит от K в регулярном режиме и при малых значениях критерия Bi .

Определение скорости испарения. В соответствии с этими выводами из (9), находим

$$\lim_{\partial F_0} \frac{\partial \theta}{\partial F_0} = \begin{cases} Bi (F_0 \rightarrow 0) \\ 0 (F_0 \rightarrow \infty) \end{cases}, \quad (13)$$

$$\lim_{\partial Bi} \frac{\partial \theta}{\partial Bi} = \begin{cases} F_0 (Bi \rightarrow 0) \\ 0 (Bi \rightarrow \infty) \end{cases}. \quad (14)$$

* Коэффициент a_n преобразуется путем освобождения от синусов и косинусов на основе уравнения (3) и последующим переходом к критериям подобия.

Формула (13) дает удобный и точный способ определения критерия Bi , если известна величина Fo . На рис. 3 приведены графики функций [9] для нескольких значений Bi . Величина Bi находится по тангенсу угла наклона касательной в точке $Fo = 0$.

Если коэффициент диффузии D неизвестен, то формулу (13) удобно представить в виде

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{h}{x} \quad \text{или} \quad \theta = \frac{h}{x} t. \quad (15)$$

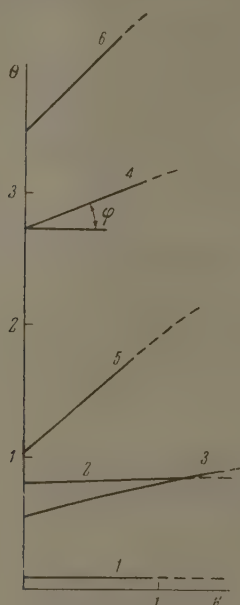


Рис. 2

Рис. 2. Влияние толщины обменного слоя на скорость обмена в случае полуограниченного стержня: Bi : 1—0,4; 2—0,1; 3—1; 4—1; 5—10; 6—10; Fo : 1—1; 2—10; 3—1; 4—10; 5—1; 6—10

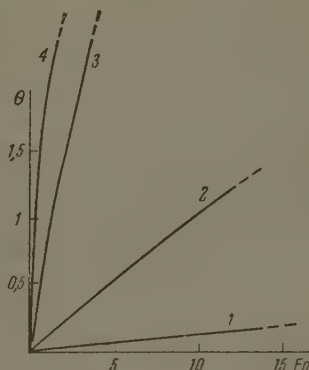


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые Bi : 1—0,01; 2—0,1; 3—1; 4—10

Коэффициент конденсации определяется из (15) по двум значениям коэффициента перехода для одних и тех же образцов из соотношения

$$\lim_{(t \rightarrow 0)} \frac{\partial \theta(\Omega_1)}{\partial t} / \lim_{(t \rightarrow 0)} \frac{\partial \theta(\Omega_2)}{\partial t} = \frac{h_1}{h_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \eta.$$

В частности, при $P_1 = 1$ и $P_2 = 2W$ (образцы расположены симметрично и имеют одинаковую площадь) имеем

$$\alpha = \frac{2W(\eta - 1)}{1 - 2W},$$

где η — отношение тангенсов углов наклона соответствующих касательных. Выбор величины W зависит от измеряемой величины α [11]. При $P=1$ выражение (15) очевидно не зависит от α .

Таким образом, формула (15) позволяет находить упругость насыщенного пара вещества.

Формула (14) при малых h аналогично дает возможность находить зависимость h от температуры и от других факторов.

В случае ограниченного стержня из (10), взяв только первый член ряда, найдем

$$\ln(1 - \theta) = \ln c_1 - mt, \quad (16)$$

где

$$m = \mu_1^2 \frac{D}{L^2}, \quad (17)$$

$$\ln c_1 = n. \quad (18)$$

Величина m характеризует темп процесса обмена, а n — быстроту выхода системы в регулярный режим и является мерой «инерционности» процесса обмена. m и n определяются графически. Если $K = 1$ (например, когда образцы представляют собой перемешиваемой жидкости), то из (11) найдем только один корень $\mu = \sqrt{Bi}$. При этом все члены ряда (10), кроме первого, исчезнут, а коэффициент c_n обратится в единицу (безынерционная система). Из (17) в этом случае будем иметь $m = h/L$. Величина θ в данном случае выражается отношением $\theta = \frac{s_2 + s_2}{s_2} \frac{I_2}{I_0}$, где I_0 — первоначальная активность донора.

Определение коэффициента диффузии. Если толщина обменного слоя не играет существенной роли, то положим в (9) $K = 0$. После простых преобразований получим

$$Bi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} y + w(y) - 1 = f(y). \quad (19)$$

Если опыты ведутся при одной и той же температуре (h и D не меняются), то для двух времен опыта t_1 и t_2 , которым соответствуют активности образца I_1 и I_2 , согласно выражению (19) можно написать

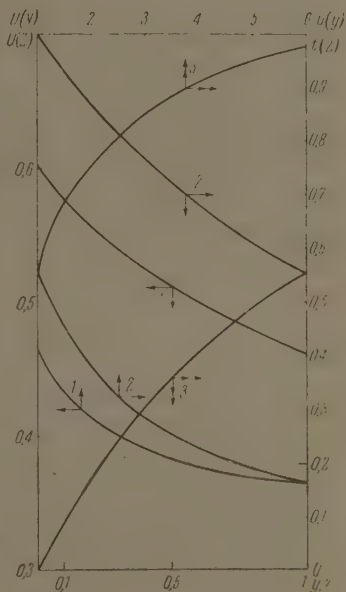


Рис. 4. Графики для нахождения Bi , Fo и K : 1 — $u(y)$; 2 — $c(y)$; 3 — $t(z)$

$$\frac{I_2 - I_1}{I_2 + I_1} = \frac{f(y_2) - f(y_1)}{f(y_2) + f(y_1)} = \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} y (a - 1) + w(ay) - w(y)}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} y (a + 1) + w(ay) + w(y) - 2} = u(y), \quad (20)$$

где $a = \sqrt{t_2/t_1}$, а y относится ко времени опыта t_1 .

Пределные значения этой функции выражаются так:

$$\lim u(y) = \begin{cases} \frac{a^2 - 1}{a^2 + 1} & (y \rightarrow 0) \\ \frac{a - 1}{a + 1} & (y \rightarrow \infty) \end{cases}$$

Для получения наибольшего наклона кривой $u = u(y)$ величину a выбираем так, чтобы разность пределов была максимальной. На рис. 4 представлен график функции (20) при $a = 2$. По графику по двум опытными точкам, соответствующим равенству $t_2 = 4t_1$, находим

$$y = \frac{h}{\sqrt{D}} \sqrt{t_1}. \quad (21)$$

Более крутую кривую можно получить, используя измерения активности донора. Общее количество радиоактивных атомов N_0^* в системе

постоянно и равно

$$N_0^* = U (s_1 + s_2) L = N_1^* + N_2^*. \quad (22)$$

Из (19) имеем

$$N_2^* = U s_2 x \frac{f(y)}{Bi}. \quad (23)$$

Обозначив через I_1 и I_2 соответственно активности образцов 1 и 2 в момент времени t , на основе (22) и (23) можно написать

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{U (s_1 + s_2) L - 2U s_2 x \frac{f(y)}{Bi}}{U (s_1 + s_2) L},$$

откуда находим

$$\frac{(s_1 + s_2) L}{s_2 h t} \frac{I_2}{I_0} = \frac{f(y)}{y^2} = v(y), \quad (24)$$

где $I_0 = I_1 + I_2$.

Так как I_0 обычно велика, то вместо нее удобно взять активность эталона $I_{\text{эт}}$:

$$I_{\text{эт}} = I_0 \frac{m}{L s_1 \rho}; \quad (25)$$

при этом из (22) получим

$$\frac{m (s_1 + s_2)}{s_1 s_2 \rho h t} \frac{I_2}{I_{\text{эт}}} = v(y). \quad (26)$$

График функции $v(y)$ дается на рис. 4. Коэффициент D находится аналогично предыдущему случаю.

В стадии регулярного режима [6] D определяется следующим образом.

1. Если h задано и $K = 0$, то D находится элементарно из уравнений (17) и (18) или предпочтительнее из (17) и (11).

2. Для одновременного определения h и D следует решить систему трех уравнений — (17), (18) и (11).

При использовании решения задачи диффузии для ограниченного стержня (2) приходится отбрасывать все члены ряда, кроме первого. Привожу формулу, при помощи которой можно оценить погрешность, получающуюся при этом. Вывод аналогичен рассмотренному в [4].

Решение (2) при $x = 0$ в критериальной форме имеет вид

$$c(0, t) = U + \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 F_0}, \quad (27)$$

где

$$A_n = \frac{2Bi (c(0) - U)}{(1 - K) (Bi - K\mu_n^2)^2 + Bi + \mu_n^2}.$$

Пусть используются m первых членов ряда, тогда погрешность согласно (27) определяется выражением

$$\Phi_m = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 F_0} < \frac{Bi (c(0) - U)}{\pi \mu_{m+1/2} \sqrt{1 - 4BiK(1 - K^2)}} \times \\ \times \{e^{-x_1 F_0} [-Ei(-y_1)] - e^{-x_2 F_0} [-Ei(-y_2)]\}, \quad (28)$$

где

$$-Ei(-y) = \int_y^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

— интегральная показательная функция [7],

$$y_1 = (\mu_{m+1/2}^2 - x_1) Fo, \quad y_2 = (\mu_{m+1/2}^2 - x_2) Fo,$$

$$C_{1,2} = \frac{1}{2K^2(1-K)} [2BiK(1-K) - 1 \pm \sqrt{1 - 4BiK(1-K^2)}].$$

Как видно из (28), величина Φ_m зависит главным образом от критерия Fo , т. е. от времени опыта и резко уменьшается с увеличением последнего. Значение корня $\mu_{m+1/2}$ находится как среднее арифметическое корней μ_m и μ_{m+1} . Первые два корня уравнения (11) для некоторых значений Bi и K приведены в таблице.

Определение критерия K . 1. В силу малости толщины обменного слоя часто оказывается $BiK \ll 1$.

Путем соответствующих разложений в ряд [5] и простых преобразований с точностью до величины порядка $(BiK)^2$ выражение (9) может быть представлено в виде

$$\theta Bi(1 + BiK) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} z + w(z) - 1 = f(z), \quad (29)$$

где $z = Bi(1 + BiK)\sqrt{Fo}$. Полученное выражение аналогично (19), являющемуся частным случаем (29) при $K = 0$. Метод расчета z остается таким же, как и в случае (20), так как график $u(z)$ совпадает с $u(y)$ (см. рис. 4).

Введя аналогично (24) активность донора и эталона, получим

$$\frac{(s_1 + s_2) L I_2}{s_2 \sqrt{Dt}} \frac{I_0}{I_0} = \frac{m(s_1 + s_2)}{s_1 s_2 \rho} \frac{I_2}{\sqrt{Dt}} \frac{I_0}{I_{\text{эт}}} = \frac{f(z)}{z} = t(z). \quad (30)$$

Функция $t(z)$ изменяется в пределах от 0 до $2/\sqrt{\pi}$. График ее представлен на рис. 4 (двойные стрелки).

При малых z выражение (29) удобно представить в виде ряда. Ограничиваясь тремя первыми членами ряда, получим

$$\theta = Bi(1 + BiK) Fo = \frac{D + h\delta}{D} \frac{ht}{x}.$$

2. Уравнения (17), (18), (11) при $K \neq 0$ представляют систему уравнений с неизвестными Bi , K , μ . При заданном h отсюда получим два уравнения для определения K и $v = \mu(1 - K)$:

$$1) v^2 = b \frac{1-K}{(a-K)^2}; \quad 2) \operatorname{tg} v = \frac{a-K}{1-K} v, \quad (31)$$

где

$$a = \frac{h}{mL}, \quad b = \frac{2a^2 - n(a+1)}{n}.$$

Задаваясь определенными значениями критерия K , по пересечению тангенсоиды $y = \operatorname{tg} v$ с прямой $y = \frac{a-K}{1-K} v$ получим ряд точек $v(K)$. Точка пересечения кривой $v(K)$ с графиком функции (31—1) дает искомую величину K .

Случай мягкого излучения. Вследствие поглощения излучения вместо N^* здесь следует взять некое эффективное число активных атомов $N_{\text{эф}}^*$.

При измерениях активности полубесконечного стержня с лицевой сто-

роны это число определим по формуле

$$N_{\text{эф}}^* = s \int_0^{\delta} c(0, t) e^{-\mu x} dx + s \int_0^{\infty} c(x, t) e^{-(x+\delta)\mu} dx,$$

где μ — коэффициент поглощения.

Отсюда, согласно (1), при начальной удельной активности акцептора, равной нулю ($c_2(0) = 0$), найдем

а) для донора

$$\theta_1 = \frac{N_{\text{эф}1}^*}{U s_1 \frac{1}{\mu}} = 1 + A_0 w(\mu \sqrt{Dt}) + A_1 w(q_1 \sqrt{Dt}) + A_2 W(q_2 \sqrt{Dt}), \quad (32a)$$

где

$$A_0 = \frac{s_2}{s_1} \left[e^{-\mu\delta} + \frac{h\mu}{Dr_c} e^{-\mu\delta} \left(\frac{1}{q_2(q_2 - \mu)} - \frac{1}{q_1(q_1 - \mu)} \right) \right],$$

$$A_i = (-1)^i \frac{s_2}{s_1} \frac{h}{Dr_c} \frac{1}{q_i} \left(1 - \frac{q_i e^{-\mu\delta}}{q_i - \mu} \right);$$

б) для акцептора

$$\theta_2 = \frac{N_{\text{эф}2}^*}{U s_2 \frac{1}{\mu}} = 1 + B_0 w(\mu \sqrt{Dt}) + B_1 w(q_1 \sqrt{Dt}) + B_2 W(q_2 \sqrt{Dt}), \quad (32b)$$

где

$$B_0 = -\frac{s_1}{s_2} A_0, \quad B_1 = -\frac{s_1}{s_2} A_1, \quad B_2 = -\frac{s_1}{s_2} A_2^*.$$

В случае ограниченного стержня при измерении с лицевой стороны имеем

$$N_{\text{эф}}^* = s \int_0^{\delta} c(0, t) e^{-\mu x} dx + s \int_0^l c(x, t) e^{-\mu(x+\delta)} dx.$$

Аналогично при измерениях с обратной стороны

$$\bar{N}_{\text{эф}}^* = s \int_0^{\delta} c(0, t) e^{-\mu(L-x)} dx + s \int_0^l c(x, t) e^{-\mu(L-x)} dx.$$

Подставив в эти формулы решение (2) в регулярном режиме при $c_2(0) = 0$, после интегрирования и простых преобразований найдем:

а) для образца I

$$\begin{aligned} N_{\text{эф}1}^* &= U' s_1 + A e^{-mt}, \\ \bar{N}_{\text{эф}1}^* &= U' s_1 + \bar{A} e^{-mt}, \end{aligned} \quad (33a)$$

где $U' = U \frac{1}{\mu} (1 - e^{-\mu L})$ (число активных атомов, равное $U's$, соответствует активности образца площади s с концентрацией изотопа U в слое L);

б) для образца II

$$\begin{aligned} N_{\text{эф}2}^* &= U' s_2 - A e^{-mt}, \\ \bar{N}_{\text{эф}2}^* &= U' s_2 - \bar{A} e^{-mt}, \end{aligned} \quad (33b)$$

где $A = A(\mu)$ — некоторые константы. Из выражений (32) или (33) следует соответственно

$$N_{\text{эф}1}^* + N_{\text{эф}2}^* = U (s_1 + s_2) \frac{1}{\mu} = c_1(0) s_1 \frac{1}{\mu},$$

$$\bar{N}_{\text{эф}1}^* + \bar{N}_{\text{эф}2}^* = N_{\text{эф}1}^* + N_{\text{эф}2}^* = U (s_1 + s_2) (1 - e^{-\mu L}) \frac{1}{\mu}.$$

т. е. сумма активностей образцов от времени не зависит.

* Данные интегралы, как и в случае (9), находились интегрированием по частям при помощи известных формул интегральных преобразований [8].

Истинное число радиоактивных атомов в образцах может быть найдено предельным переходом из (32) и (33) при коэффициенте поглощения, равном нулю.

О п р е д е л е н и е h . Из (32) непосредственно получаем

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = - \frac{s_1}{s_2} \frac{\partial \theta_1}{\partial t}, \quad (34)$$

где

$$\theta_i = \frac{\bar{N}_{\Phi i}^*}{U s_1 \frac{1}{\mu}} = \frac{I_i}{I_0} \quad (i = 1, 2),$$

I_i — активность образца после опыта, I_0 — активность образца с концентрацией изотопа U в насыщенном слое. Кроме того, находим

$$\lim \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = \frac{h}{\delta} (1 - e^{-\mu \delta}). \quad (35a)$$

Если $I_0 \gg I_i$, то, введя координату x , из (35a) получим

$$\lim \frac{\partial}{\partial t} \frac{\bar{N}_{\Phi 2}^*}{U s_2 x} = \lim \frac{\partial \theta_2(x)}{\partial t} = \frac{h}{\mu \delta} (1 - e^{-\mu \delta}), \quad (35b)$$

где $\theta_2(x) = I_2 / I_{0T}$. Величина x определяется по формуле

$$x = \frac{s_1 + s_2}{s_1} \frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu},$$

где d — толщина эталона (слоя донора при $c = c_1(0)$). Если эталон имеет структуру, отличную от образца, то вместо μ надо брать коэффициент поглощения данного эталона.

При малых $\mu \delta$ правая часть (35), очевидно, не зависит от $\mu \delta$.

О п р е д е л е н и е D . При малых δ ($\mu \delta \ll 1$ и $\delta h / D \ll 1$) формулы (32) с точностью до величины порядка $\delta^2 H \mu$ представляются в виде

$$\theta_1 = 1 + \frac{s_2}{s_1} \frac{Bi}{Bi(1+K)-1} w(1/\sqrt{Fo}) - \frac{s_2}{s_1} \frac{1-BiK}{Bi(1+K)-1} w[Bi(1+BiK)/\sqrt{Fo}], \quad (36a)$$

$$\theta_2 = 1 - \frac{Bi}{Bi(1+K)-1} w(\sqrt{Fo}) + \frac{1-BiK}{Bi(1+K)-1} w[Bi(1+BiK)/\sqrt{Fo}], \quad (36b)$$

где в качестве определяющего размера взят $1/\mu$.

Если критерий $Fo \ll 1$ и $Bi/\sqrt{Fo} \ll 1$, то с точностью до величины порядка $\delta^2 H \mu$ из (36) найдем

$$\begin{aligned} \theta_2 &= Fo Bi \frac{Bi(1+BiK)-1}{Bi(1+K)-1} - h \mu t \frac{h^2 \delta + Dh - D^2 \mu}{h \delta D \mu + Dh - D^2 \mu}, \\ \theta_1 &= \frac{s_1 + s_2}{s_1} - \frac{s_2}{s_1} \theta_2. \end{aligned} \quad (37)$$

При больших значениях Fo выражения (36) также удобно разложить в ряд. Пользуясь асимптотическим разложением функции $w(x)$ и ограничиваясь первыми членами ряда, будем иметь

$$\theta_2 = 1 - \frac{1 - 2BiK - Bi^2}{\sqrt{\pi} \sqrt{Fo} Bi [1 - Bi(1+K)]}. \quad (38)$$

Все эти формулы остаются справедливыми и в случае $K = 0$.

При временах опыта таких, чтобы выполнялись неравенства $a/\sqrt{Fo} \gg 5$, $az \gg 5$, можно написать

$$w(a\sqrt{Fo}) \approx \frac{w(\sqrt{Fo})}{a}, \quad w(az) \approx \frac{w(z)}{a}, \quad (39)$$

где a — некоторый числовой коэффициент ($a \geq 1$). Если измерения активности образца производить в моменты времени t_0, t_1, t_2, \dots , удовлетворяющие равенствам (39) и связанные соотношениями $t_i / t_0 = a_i^2$ ($i = 1, \dots, n$), то из (36) и (39) для времен t_0, t_1, \dots, t_n получим

$$\frac{(I_n a_n - I_{n-1} a_{n-1})(a_{n+1} - a_n)}{(I_{n+1} a_{n+1} - I_n a_n)(a_n - a_{n-1})} = 1, \quad (40)$$

где $I_0, I_1, I_2, \dots, I_n$ — соответствующие активности образца, а $a_0 = 1$.

Соотношение (40) позволяет по двум опытным точкам построить всю кривую $N_{\text{эф}}^*(t)$, начиная с момента времени t_0 , удовлетворяющего условию (39). При этом нет надобности в определении коэффициента поглощения и в изготовлении эталона.

Пользуясь разницей в активностях образца при измерениях с лицевой и обратной стороны, из (33) получим соответственно

$$I_1 - \bar{I}_1 = B e^{-m t}. \quad (41a)$$

$$I_2 - \bar{I}_2 = -B e^{-m t}, \quad (41b)$$

где B — константа.

Преимущество этих формул состоит в том, что они не требуют приготовления эталона и определения коэффициента поглощения излучения. В силу неопределенности коэффициента B каждая из них по графику в полупологарифмических координатах дает возможность получить только одно уравнение (17).

Экспоненциальный закон Бера, принятый нами для учета поглощения мягкого излучения в веществе, не является точным, особенно в случае сложных спектров. Кроме того, он не учитывает отражения электронов от подложки, которое играет существенную роль при β -измерениях. Покажем, что вид формул (41) не изменится, если вместо экспоненциальной формулы взять некую обобщенную функцию $f(u, v)$, учитывающую одновременно и поглощение излучения в слое толщиной $u(x)$ и отражение электронов от слоя толщиной $v(x)$. В этом случае эффективное число активных атомов в образце должно определяться так:

а) при измерении активности с лицевой стороны

$$N_{\text{эф}} = s \int_0^l c(x, t) f(x + \delta, l - x) dx + s c(0, t) \int_0^{\delta} f(x, L - x) dx; \quad (42a)$$

б) при измерении активности с обратной стороны

$$\bar{N}_{\text{эф}} = s \int_0^l c(x, t) f(l - x, x + \delta) dx + s c(0, t) \int_0^{\delta} f(L - x, x) dx \quad (42b),$$

где $L = l + \delta$ — толщина образца.

Убедимся в справедливости равенства

$$\begin{aligned} \int_0^l f(x + \delta, l - x) dx + \int_0^{\delta} f(x, L - x) dx &= \int_0^l f(l - x, x + \delta) dx + \\ &+ \int_0^{\delta} f(L - x, x) dx. \end{aligned} \quad (43)$$

После замены переменной интегриации $L - x = l - y$ в интегралах

пределами от 0 до δ и объединения интегралов будем иметь

$$\int_{-\delta}^l f(x + \delta, l - x) dx = \int_{-\delta}^l f(l - x, x + \delta) dx = M.$$

Сделав в одном из этих интегралов замену $l - x = y + \delta$, получим очевидство, что и доказывает равенство (43).

На этом основании в соответствии с выражением (2) для образца II из (42) найдем

$$N_{\text{эф}2}^* = MU_{s2} + ce^{-mt},$$

$$\bar{N}_{\text{эф}2}^* = MU_{s2} + \bar{c}e^{-mt},$$

где c и \bar{c} — коэффициенты, не зависящие от времени.

Аналогичные соотношения получаются и для образца I. Очевидно, они приводят к расчетным формулам, подобным (41).

Соотношения (35), (37) и (41) представляют систему уравнений, позволяющую находить величины h , D и δ .

Метод определения коэффициента конденсации остается таким же, как и в случае γ -лучей.

Выводы

Разработана методика определения констант, входящих в решение уравнения диффузии при изотопном обмене через газовую фазу при измерениях по γ - и β -лучам. Найдены уравнения, позволяющие по одной опытной кривой, снятой от начала процесса и до стадии регулярного режима включительно, находить скорость испарения n_0 , коэффициент диффузии D и толщину обменного слоя δ . Дана расчетная формула и метод экспериментального определения коэффициента конденсации α .

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

Поступила
16.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лозгачев, Ж. физ. химии, **34**, 306, 1960.
2. В. И. Лозгачев, Ж. физ. химии, **33**, 2755, 1959.
3. М. В. Кирпичев и П. К. Конаков, Математические основы теории подобия, Госиздат, М., 1949.
4. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Госиздат, М., 1952.
5. В. Н. Фаддеева и Н. М. Терентьев, Таблицы значений интеграла вероятностей от комплексного аргумента, Госиздат, М., 1954.
6. Г. М. Кондратьев, Регулярный тепловой режим, Госиздат, М., 1954.
7. Таблицы интегральной показательной функции. Изд-во АН СССР, М., 1954.
8. И. М. Рыжик и П. С. Градштейн, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Гостехиздат, М.—Л., 1955.
9. В. И. Лозгачев, К теории молекулярного потока при низких давлениях, Ж. техн. физ. (в печати).
10. В. И. Лозгачев, К теории молекулярного потока при низких давлениях, Ж. техн. физ. (в печати).
11. В. И. Лозгачев, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., Металлургия и топливо № 4, 1961.

ISOTOPE EXCHANGE METHOD FOR DETERMINING SATURATED VAPOR PRESSURE AND DIFFUSION COEFFICIENTS.

III. METHOD OF TREATMENT OF EXPERIMENTAL DATA

V. I. Lozgachev (Moscow)

Summary

A method has been devised for determining the constants contained in the solution of the diffusion equations in isotopic exchange through the gaseous phase from gamma and beta ray measurements. Equations have been obtained permitting the rate of evaporation n_0 , the diffusion coefficient D and the exchange layer thickness δ to be determined from a single experimental plot of data from the start of the process to the regular state, inclusively. A formula for calculating the condensation coefficient and a method for its experimental determination have been given.

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ
ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Б. Э. Геллер

Всесторонняя оценка свойств диметилформамида имеет существенное значение как для практических целей [1], так и для выяснения особенности поведения этого нового растворителя по отношению к растворяемым веществам (газам, полимерам и т. п.).

Целью настоящей работы является рассмотрение некоторых физико-химических характеристик диметилформамида, прямо или косвенно связанных с проблемой растворимости в нем различных линейных полимерных материалов.

Экспериментальная часть

Для исследования был взят диметилформамид, тщательно очищенный вакуумной дистилляцией:

т. кип. (760 мм рт. ст.) $152,5^\circ$, $n_D^{25} 1,42723$, $n_D^{25} 1,42560$; $\rho^{25} 0,9443$.

Для оценки энергии ассоциации молекул диметилформамида были определены теплоты разбавления его бензолом. Термохимические исследования проводились в изотермическом калориметре при $25 \pm 0,01^\circ$. Ошибка определения не превышала $\pm 0,3$ абс. %.

Изучались также dilatометрические, вискозиметрические и рефрактометрические характеристики. Для рефрактометрии был применен рефрактометр ИРФ-23. Прочие измерения осуществлялись по обычным методам.

Обсуждение результатов

Особенности диметилформамида как эффективного растворителя связаны, по-видимому, с когезионными свойствами, проявляющимися в разнообразных физико-химических характеристиках.

Одной из важных характеристик является плотность, включающая величину когезионных сил, которая сама по себе является функцией многих переменных [2].

Из экспериментальных данных, полученных различными авторами, следует, что температурная зависимость плотности диметилформамида характеризуется эмпирическим уравнением

$$\rho^t = 0,9683 (1 - \alpha t), \quad (1)$$

где

$$\alpha = 94,4 \cdot 10^{-5}.$$

Температурная зависимость плотности формамида и диэтилформамида [3] характеризуется соответственно уравнениями

$$\rho_{\text{ФА}}^t = 1,1496 (1 - 0,000849t), \quad (2)$$

$$\rho_{\text{ДЭФ}}^t = 0,9229 (1 - 0,000873t). \quad (3)$$

Известно, что коэффициенты объемного расширения α связаны обратной зависимостью с величиной когезионной энергии, что позволяет пред-

положить, что энергия ассоциации между молекулами диметилформамида меньше, нежели в двух других случаях.

К аналогичному выводу можно прийти, рассматривая температурную зависимость вязкости формамида, диметил- и диэтилформамида. Все три рассматриваемых соединения являются полярными веществами, характеризующимися определенными значениями энергии ассоциации E_a . Взаимные притяжения между молекулами жидкости компенсируются дезагрегирующим действием теплового движения. Это обстоятельство и приводит к снижению вязкости при нагревании и увеличению давления насыщенного пара. Соотношение между этими свойствами по существу одинаково, что обуславливает сходство термодинамических зависимостей, применяемых для оценки теплоты испарения и для расчета энергии активации вязкого течения. В табл. 1 приведены результаты наших расчетов энергии активации вязкого течения формамида, диметил- и диэтилформамида в сопоставлении с данными по скрытым теплотам испарения, рассчитанным по температурной зависимости давления насыщенных паров [4, 5].

Таблица 1

Скрытые теплоты испарения и энергия активации вязкого течения формамида и его N, N-замещенных

Вещество	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{K}$	$\Delta H, \text{ кал/моль}$	$\Delta E, \text{ кал/моль}$
Формамид	483,7	12760	1,908
Диметилформамид	425,5	11370	1,073
Диэтилформамид	451,5	11958	1,709

Полученные данные свидетельствуют, что энергия взаимодействия между молекулами диметилформамида существенно меньше, нежели в двух других случаях. Непосредственные измерения величины когезионных сил между молекулами диметилформамида, проведенные при 25° , показали, что энергия ассоциации $E_a^{\text{ДМФ}}$ равна 265 кал/моль (рис. 1). В этом случае можно ожидать полного разрыва всех связей между молекулами диметилформамида. Сравнительно небольшая величина энергии ассоциации позволяет предположить, что прочность связи между молекулами диметилформамида определяется главным образом ван-дер-ваальсовскими силами. Ранее уже указывалось на ослабление когезионных сил, происходящее под действием молекулярного теплового движения.

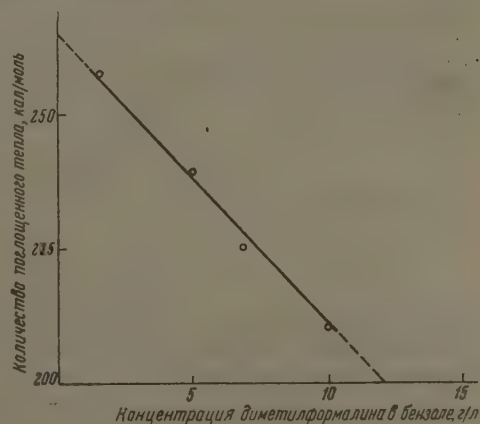


Рис. 1. Теплоты растворения диметилформамида в бензоле при 25°

В табл. 2 приведены результаты определения теплоемкости диметилформамида при различных температурах. Теплоемкость диметилформамида ниже температуры замерзания (-61°) была рассчитана на основании квантовой теории теплоемкости твердых тел [6]. В результате проведенных расчетов оказалось, что $\nu = 1,151 \cdot 10^{12}$, а $\Theta = 55,24$. Расчет теплоемкости

при постоянном объеме проводился по уравнению Дебая $C_V = 464,5 (T/\Theta)^3$, а теплоемкость при постоянном давлении вычислялась по приближенной формуле

$$C_p = C_V + 0,0214 C_V^2 \frac{T}{T_{пл}}. \quad (4)$$

Для сравнения укажем, что теплоемкость формамида при 0° равна [7] 91,67 кал/моль·град, а при 15° — 24,80 кал/моль·град.

Полагая, что диметилформамид существует лишь в одной кристаллической форме, была рассчитана графическим способом величина стандартной энтропии S°_{298} , равная 28,5 э. с. Ранее нами было показано [4],

Таблица 2

Теплоемкость диметилформамида при различных температурах

$T, ^\circ K$	$C_p, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$	$T, ^\circ K$	$C_p, \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
83	6,05	288	37,89
173	6,55	293	37,58
208	6,72	298	37,45
273	39,56	323	37,11

что стандартная теплота образования газообразного диметилформамида $\Delta H^\circ_{298} = 72,7$ ккал/моль. Для сравнения приведем данные [8] соответственно для формамида и моно-N-метилформамида, равные 48,5 и 58,5 ккал/моль. При помощи полученных термодинамических характеристик диметилформамида становится возможным расчет различных его химических и физико-химических превращений.

Тесно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия и величина поверхностного натяжения σ . На основании данных [9] по упрощенному уравнению Бачинского был рассчитан парахор Π , оказавшийся равным 189,71. Теоретическое значение Π равно 189,80. Дальнейшей экстраполяцией температурной зависимости поверхностного натяжения нами было получено значение критической температуры $T_{кр} = 608^\circ K$. Оценка других критических параметров диметилформамида проводилась по методу, предложенному в [10]. Так, например, значение критического объема рассчитывалось по уравнению

$$V_{кр} = (0,377 \Pi + 11,0)^{1,25}; \quad V_{кр} = 249 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (5)$$

Критическое давление вычислялось по формуле

$$p_{кр} = \frac{20,8 T_{кр}}{V_{кр} - 8}; \quad p_{кр} = 52,5 \text{ атм.} \quad (6)$$

Необходимо отметить, что значение $p_{кр}$, полученное путем дальнейшей экстраполяции температурной зависимости давления насыщенного пара [4], оказывается равным 50,8 атм, что находится в удовлетворительном согласии с величиной, полученной по формуле (6).

Рассмотренные выше некоторые термодинамические свойства диметилформамида обуславливаются в конечном счете особенностями внутреннего строения молекулы и связанных с ним электрических свойств ее, в частности поляризуемостью. Обычно поляризуемость P вычисляется по уравнению Дебая [2].

В табл. 3 приведены результаты расчетов полной поляризуемости формамида и диметилформамида [11].

Как следует из приведенных данных, температурная зависимость поляризуемости выражена сравнительно слабо.

В настоящее время накоплено достаточное количество экспериментальных данных, полученных различными авторами по определению показателей преломления диметилформамида в интервале температур от 20 до 30° для различных спектральных линий. В табл. 4 приводятся данные для D -линии (5889,95 Å) и для H_α -линии (6562,79 Å) [12]. Соответствующие значения молекулярной рефракции MR были рассчитаны по уравнению Лоренц — Лорентца.

Таблица 3

Поляризуемость формамида и диметилформамида при различных температурах

Т, °К	Поляризуемость	
	формамид	диметилформамид
288	38,39	71,48
293	38,51	71,55
298	38,66	71,64
303	38,83	71,77
308	38,97	71,80

Таблица 4

Влияние температуры на величину показателя преломления диметилформамида для D - и H_α -линий

Температура	D -линии		H_α -линии	
	n_D	MR_D	n_C	R_M^C
20,0	1,42927	19,83	1,42775	19,77
22,4	1,42818	19,83	1,42658	19,78
25,0	1,42689	19,85	1,42544	19,77
30,0	1,42450	19,85	1,42309	19,77

Теоретические значения MR [2] соответственно равны

$$MR_C = 19,79 \text{ и } MR = 20,01.$$

На основании имеющихся экспериментальных данных о влиянии температуры на показатель преломления оказалось возможным вывести следующие эмпирические зависимости, справедливые в интервале 15—30°:

$$n_C = 1,43036 (1 - at), \quad (7)$$

$$n_D = 1,43187 (1 - at), \quad (8)$$

где $a = 46,6 \cdot 10^{-5}$.

При 25° для диметилформамида $n_D = 1,42689$, $MR_D = 19,85$; для диэтилформамида $n_D = 1,43500$, $MR_D = 28,98$; для формамида $n_D = 1,44570$, $MR_D = 10,62$.

Дисперсионные явления в диметилформамиде и его гомологах выражены в весьма значительной степени (рис. 2). Экстраполируя кривую ($\lambda - n$) в инфракрасную область, получаем, что при $\lambda = 7000$ Å: $n = 1,42468$ и $R_M = 19,76$. Экстраполяция в фиолетовую область до $\lambda = 4000$ Å приводит к $n = 1,44537$ и $R_M = 20,60$.

По MR' оказывается возможным рассчитать значения ориентационной поляризации $P_{ор}$. Результаты этих расчетов показывают, что температурная зависимость $P_{ор}$ для диметилформамида выражена в значительно большей степени, нежели для формамида. Величина на деформационной поляризации определяется в конечном счете размером молекулы, т. е.

$$MR' = \frac{4}{3} \pi r^3 N, \quad (9)$$

где r — радиус молекулы, N — число Авогадро. С размером молекул связана и величина когезионных сил. Естественно, что оценка размеров молекул интересующих нас веществ независимым методом позволяет вынести

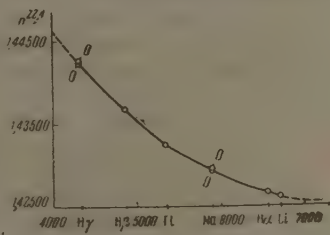


Рис. 2. Дисперсия диметилформамида при температуре 22,4° (по Брюлю)

более определенное суждение о природе межмолекулярного взаимодействия в замещенных амидах муравьиной кислоты. В результате ряда работ [13, 14] было показано, что размер молекул находится в определенной зависимости от скорости ультразвуковых колебаний, а именно

$$r = \sqrt{\frac{3}{16\pi N} \frac{M}{\rho} \left[1 - \frac{RT\kappa}{Mc^2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{3} \frac{Mc^2}{RT\kappa}} - 1 \right) \right]}, \quad (10)$$

где κ — показатель адиабаты, равный C_p/C_v , C — скорость ультразвука.

Показатель адиабаты оказывается, в свою очередь, связанным со скоростью ультразвука, теплоемкостью и коэффициентом объемного расширения α [20]. Знание величины κ позволяет также рассчитать такую важную величину, как изотермическая сжимаемость $\beta = \kappa/\rho c^2$. Исследования [21] показали, что для формамида при температуре 20° имеем: $c = 1550$ м/сек, а $\beta = 35,5 \cdot 10^{-12}$, $\kappa = 1,2327$.

Скорость распространения ультразвука в диметилформамиде в широком температурном интервале подробно исследована П. И. Ларионовым и его сотрудниками [9]; $C_{20^\circ} = 1497$ м/сек и $C_{25^\circ} = 1477$ м/сек. Отсюда $\kappa_{20} = 1,2579$ и $\beta_{20} = 58,66 \cdot 10^{-12}$ см²/дин; $\kappa_{25} = 1,2698$ и $\beta_{25} = 60,24 \cdot 10^{-12}$ см²/дин.

Показатель адиабаты диметилформамида оказывается почти на 2% больше, а адиабатическая сжимаемость — почти в 1,7 раза, чем для формамида. Это обстоятельство может быть объяснено, по-видимому, меньшей интенсивностью межмолекулярного взаимодействия в случае диметилформамида. Значения молекулярных радиусов, определенные при 20° различными методами, приведены в табл. 5.

Таблица 5
Радиусы молекул формамида и диметилформамида в А

Метод определения	Формамид	Диметил- формамид
По скорости звука	1,535	1,932
По молекулярной рефракции	1,614	1,986
Среднее значение	$1,574 \approx 1,57$	$1,959 \approx 1,96$

Разница в вычисленных значениях радиуса молекулы формамида может быть отнесена за счет различного влияния на сильно ассоциированные молекулы амида ультразвуковых колебаний и электромагнитных волн.

Полученные характеристики молекулярных размеров формамида и диметилформамида позволяют подойти к оценке некоторых важных их свойств при помощи теории абсолютных скоростей реакций [15]. Рассматривая жидкость как систему, состоящую из отдельных молекул, каждая из которых движется в объеме V_ψ в потенциальном поле, создаваемом соседними молекулами, Эйринг приходит к уравнению, связывающему скорость звука C с величиной V_ψ , называемой «свободным объемом» или объемом «дырки», движущейся в материальной среде [15].

На основании экспериментального материала оказывается возможным также оценить коэффициент молекулярной упаковки z , равный 2 при простой кубической упаковке*.

$$z = \frac{\Delta H V_\psi^{1/3}}{V^{1/3} RT}. \quad (11)$$

В табл. 6 приводятся результаты выполненных расчетов для формамида и диметилформамида при 25° .

Как следует из приведенных данных, упаковка молекул диметилформ-

* Обозначения в формуле аналогичны ранее принятым в этой статье.

мида в жидкости при 25° приближается к кубической, в то время как молекулы формамида расположены значительно плотнее. Это обстоятельство может быть связано с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием в случае формамида.

Среди различных факторов, определяющих растворяющую способность веществ, существенная роль, очевидно, отводится когезионным силам. Чем интенсивнее взаимодействие между молекулами растворителя, тем меньшая вероятность проявления растворяющей способности.

Детальное рассмотрение вышеприведенных экспериментальных и расчетных данных показывает, что в случае диметилформамида имеем дело со значительно более слабым межмолекулярным взаимодействием, чем в формамиде [16] и диэтилформамиде. Глиной ассоциацией молекул формамида, образованием водородных связей объясняется, на наш взгляд, и высокая температура кипения T_k , и максимальные значения теплоты испарения ΔH и энергии активации вязкого течения ΔE , минимальные значения коэффициентов объемного расширения α , адиабатической сжимаемости β , показателя адиабаты κ , а также больший, нежели в случае диметилформамида, коэффициент упаковки z .

Аналогично, низкая растворяющая способность диэтилформамида объясняется также повышенной интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, очевидно, вследствие возрастания доли дипольного взаимодействия. Уменьшение интенсивности межмолекулярного взаимодействия по мере замещения водородных атомов в амидах кислот на алкильные радикалы было показано ранее на амидах уксусной кислоты [17], а также амидах *n*-толуолсульфокислоты [18].

На основании имеющегося экспериментального материала можно утверждать, что интенсивность межмолекулярного взаимодействия в замещенных амидах муравьиной кислоты изменяется в следующем порядке: формамид > диметилформамид < диэтилформамид, что, по-видимому, является причиной высокой растворяющей способности диметилформамида по отношению к различным полимерам и другим соединениям.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить признательность Т. М. Казачковой, И. С. Шароповой и Н. В. Канице за участие в экспериментальной работе.

Выводы

1. Физико-химические свойства диметилформамида сопоставлены с соответствующими свойствами формамида и диэтилформамида, в частности, по теплотам испарения и энергии активации вязкого течения этих соединений.

2. Проведены исследования когезионных свойств диметилформамида и определены термодинамические константы его. Оценено влияние ориентационной поляризации на когезию.

3. На основании данных по скорости распространения ультразвука и термохимическим свойствам проведен расчет молекулярных размеров формамида и диметилформамида, а также оценен вид упаковки молекул этих веществ в жидком состоянии. Предложено объяснение высокой растворяющей способности диметилформамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Пакшвер, Б. Э. Геллер, Химия и технология волокна нитрона. Госхимиздат, 1960.
2. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 2, Изд. иностр. лит., 1958.
3. Е. Н. Васенко, С. М. Дубровский, Ж. физ. химии, **27**, 281, 1953.
4. Б. Э. Геллер, Т. М. Иванова, Ж. физ. химии, **35**, 1105, 1961.
5. A. K. Doolittle, The technology of solvents and plastizeres, Lond.—N. Y., 1954.
6. М. Х. Карапетянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949.
7. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th ed., 1955—1956.
8. O. A. Hougen, K. M. Watson, Chemical Process Principles I—II, 1948.
9. И. И. Ларионов, Н. А. Дмитриева, Г. В. Горячко, Применение ультразвуки к исследованию вещества, вып. V, Изд. МОПН, 1958.
10. H. P. Meissner, E. M. Redding, Ind. Eng. Chem., **34**, 421, 1942.
11. G. R. Leader, J. F. Gormley, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5731, 1951.
12. J. W. Brühl, Z. phys. Chem., **22**, 373, 1897.
13. W. Schaaffs, Z. Phys., **114**, 110, 1939.
14. W. Schaaffs, Z. Phys., **115**, 69, 1940.
15. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций. Изд. иностр. лит., 1948.
16. W. D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1982, 1942.
17. H. O. Chaplin, L. Hunter, J. Chem. Soc., 1114, 1937.
18. R. J. W. Le Fèvre, H. Vine, J. Chem. Soc., 1790, 1938.

SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF DIMETHYLFORMAMIDE

B. E. Geller (Tashkent)

Summary

Physicochemical properties of dimethylformamide, in particular the heats of vaporization and the activation energies of viscous flow have been compared with the corresponding properties of formamide and diethylformamide. The cohesive properties of dimethylformamide have also been investigated and its thermodynamical constants have been determined. The effect of orientation polarization on cohesion has been estimated. Based on the ultrasonic velocity data and on the thermochemical properties, the sizes of the formamide and dimethylformamide molecules have been determined and the type of packing of the molecules of these substances in the liquid state has been estimated. An explanation has been proposed for the high dissolving capacity of dimethylformamide.

ИЗМЕРЕНИЕ ИМПЕДАНСА МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Н. П. Гнусин

По данным измерения емкостной и омической составляющих импеданса электрода во многих случаях представляется возможным судить о кинетике электродных процессов, механизме влияния поверхностноактивных добавок на электролиз, строении двойного слоя и т. д. Вопросам изучения границы металл — электролит с точки зрения ее сопротивления переменному току посвящено много работ. Почти все работы этой области относятся к изучению жидких металлов, для которых получены весьма ценные теоретические и экспериментальные результаты. Большое значение имеет изучение этого вопроса для твердых электродов, с которыми связано большинство промышленных электрохимических процессов.

Согласно существующей теории, импеданс электрода в зависимости от природы последнего и природы электролита состоит из различного рода емкостных и омических компонентов, по-разному зависящих от частоты переменного тока [1, 2].

В нашей работе была сделана попытка изучить поведение в переменном токе медного электрода, погруженного в раствор, содержащий медный купорос и серную кислоту и отвечающий по составу одному из промышленных медных кислых электролитов.

Выявим параметры, определяющие величину импеданса электрода, находящегося в равновесии со своими ионами (рис. 1), в зависимости от частоты переменного тока. В случае достаточно высоких частот, когда сопротивление емкости C_0 становится очень малым по сравнению с сопротивлением реакции r_0 , общее сопротивление электрода переменному току определится лишь сопротивлением емкости. При снижении частоты с некоторого момента становится ощутимой величина r_0 , а затем при дальнейшем уменьшении частоты вступает в действие диффузионный импеданс Z_d , величина которого непрерывно растет по мере снижения частоты. Дальнейшее уменьшение частоты тока приводит к возрастанию сопротивления емкости C_0 , и последняя выключается из схемы. При крайне низких частотах сопротивление диффузионного импеданса становится значительно больше, чем сопротивление r_0 . Для перечисленных случаев соответствующие выражения для импеданса электрода имеют вид

$$Z = r_{C_0}, \quad (1)$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{1/r_0^2 + 1/r_{C_0}^2}}, \quad (1')$$

$$Z = \frac{\sqrt{(r_0 + r_d)^2 + r_d^2}}{\sqrt{(1 + r_d/r_{C_0})^2 + (r_0 + r_d)^2/r_{C_0}^2}}, \quad (1'')$$

$$Z = \sqrt{(r_0 + r_d)^2 + r_d^2}, \quad (1''')$$

$$\text{где} \quad Z = \sqrt{2} r_d, \quad (2)$$

$$r_{C_0} = \frac{1}{2\pi f C_0} \quad (2) \text{ и } r_d = \frac{1}{\sqrt{2}} Z_d = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \sqrt{f}}. \quad (3)$$

Двойнослойная емкость может быть вычислена из импеданса электрода Z при крайне высоких частотах по формулам (1) и (2). Аналогично из Z , полученного при крайне низких частотах, можно рассчитать λ , используя формулы (1''') и (3). Третий параметр r_0 в таком случае вычисляется из

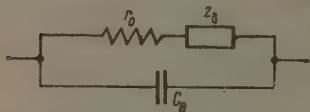


Рис. 1. Схема эквивалентной цепи для электрода, находящегося в равновесии со своими ионами

данных Z , относящихся к умеренно низким частотам. Однако измерения при крайне высоких и крайне низких частотах мало доступны, первые — из-за электростатических и индуктивных наводок на элементы измерительной схемы, а также из-за большой относительной ошибки при измерении очень малых значений импеданса, вторые — из-за ограниченных возможностей приборов схемы: генератора тока и лампового вольтметра.

В таком случае может быть предложен способ вычисления, основанный только на формулах (1') и (1'''), относящихся к умеренно высоким и умеренно низким частотам. Представим формулу (1') в виде

$$\frac{1}{Z^2 f^2} = \frac{1}{r_0^2 f^2} + 4\pi^2 C_0^2. \quad (4)$$

Из этого равенства следует, что величины $1/Z^2 f^2$ и $1/f^2$ находятся между собой в линейной зависимости. На основании экспериментальных данных можно построить график зависимости $1/Z^2 f^2$ и $1/f^2$. Из соотношения (4) видно, что в пределе, когда $f \rightarrow \infty$, $1/f^2 \rightarrow 0$, прямая графика отсекает на оси $1/Z^2 f^2$ отрезок, равный $4\pi^2 C_0^2$, из величины которого легко вычислить C_0 . Практически величина этого отрезка может быть установлена на основании линейной экстраполяции данных до оси $1/Z^2 f^2$. Сопротивление r_0 можно рассчитать из величины угла наклона прямой в этом же пределе по формуле

$$r_0 = \sqrt{\frac{\Delta(1/f^2)}{\Delta(1/Z^2 f^2)}}, \quad (5)$$

где Δ обозначает разность соответствующих значений. Величину λ определим из формулы (1'''), которую представим в виде

$$\frac{1}{\sqrt{2Z^2 - r_0^2} - r_0} = \frac{\sqrt{f}}{\sqrt{2}\lambda}. \quad (6)$$

Из равенства (6) следует, что функция $\frac{1}{\sqrt{2Z^2 - r_0^2} - r_0}$ в зависимости от \sqrt{f} должна дать прямую, проходящую через начало координат. Значение λ найдем из величины угла наклона этой линии, а именно

$$\lambda = \sqrt{2} \frac{\Delta \sqrt{f}}{\Delta \frac{1}{\sqrt{2Z^2 - r_0^2} - r_0}}. \quad (7)$$

Экспериментальная часть

Для измерения импеданса электрода использовалась методика, аналогичная описанной ранее [3]. Через прямоугольную ячейку 1 (рис. 2) с площадями электродов 1 см^2 пропусклся переменный ток различной частоты. В качестве источника тока применялся генератор звуковой частоты ЗГ-12. В цепь тока последовательно с ячейкой включался магазин сопротивлений, представлявший собой набор металлических струн разного сопротивления. Разность потенциалов измерялась при помощи лампового

вольтметра ЛВ-9, для которого была изготовлена специальная приставка, позволявшая вести измерения при очень малых силах и напряжениях переменного тока. Приставка представляла собой однокаскадный усилитель на сопротивлениях. Схема приставки дана на рис. 3. Для устранения различного рода помех приставка делалась выносной. Лампа и все детали, относящиеся к входной цепи (слева от aa'), монтировались в специальном железном патроне, закрытом с обоих концов. Сетка лампы через емкость соединялась с выс-

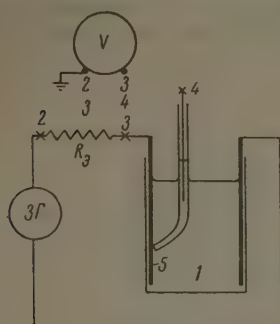


Рис. 2. Схема установки для измерения

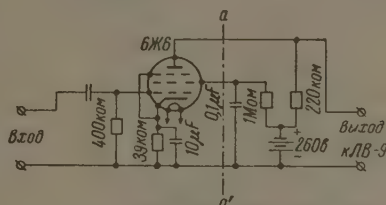


Рис. 3. Схема усилительной приставки к ламповому вольтметру ЛВ-9

ступаящим наружу из патрона штырьком, который являлся одним из контактов входа. Связь выносной части приставки с остальными деталями и ламповым вольтметром осуществлялась проводами, заключенными в металлическую сетчатую оболочку. Железный патрон и оболочки экранированных кабелей заземлялись в точке входа. В этой же точке заземлялись и концы сопротивления утечки. Анодное питание и питание накала получались от источников постоянного тока.

Измерение импеданса электрода осуществлялось перемещением подвижного контакта вдоль одного из проволочных сопротивлений магазина (точки 2—3) до тех пор, пока падение напряжения на нем не становилось равным разности потенциалов между электродом и электролитом (точки 3—4). Значение импеданса считывалось при этом со шкалы, нанесенной вдоль проволочного сопротивления. Такая процедура позволяла исключить все погрешности, связанные с ошибками измерительного прибора (приставки и лампового вольтметра), так как сопоставляемые напряжения оценивались совершенно одинаковым отклонением стрелки на шкале последнего.

Перед производством измерений были выявлены значения тока и напряжения, в пределах которых не искажаются результаты измерений. В цепь тока при этом последовательно включалось сопротивление. По падению напряжения на этом сопротивлении можно было всегда рассчитать силу проходящего в цепи тока. Результаты, полученные с медным электродом и электролитом состава 250 г/л медного купороса и 100 г/л серной кислоты, приведены на рис. 4. Предельно допустимые силы тока и напряжение соответствуют началу перегиба кривых. Полученные данные показывают, что предельная сила тока при измерениях в зависимости от частоты может колебаться от 0,1 до 20 мА/см, а поляризация электрода — от 5 до 20 мВ. Для получения надежных данных при измерениях сопротивления двойного слоя не следует выходить за указанные пределы величин, характеризующих наложенный переменный ток. Этот вывод в основном согласуется с данными измерения емкости двойного слоя мостовым методом, при использовании которого рекомендуется поддерживать напряжение на ячейке в пределах 5—15 мВ.

В экспериментальной части работы ставилось целью на примере меди, погруженной в медный кислый электролит, произвести оценку основных

параметров переходной границы электрод—электролит, определяющих сопротивление переменному току. Электролит имел тот же состав, что и при испытаниях на предельные значения тока и поляризации. Ванночка ячейки была изготовлена из оргстекла. Внутренние стенки ванночки, а также тыльная сторона электродов покрывались тонким слоем воска. Электролит был приготовлен из чистого двукратно перекристаллизованного медного купороса и серной кислоты марки «х. ч.». Никаких специальных мер по

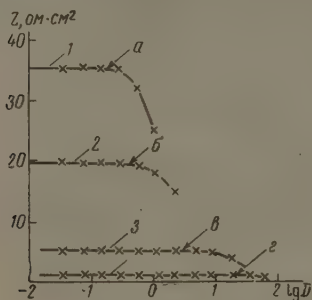


Рис. 4

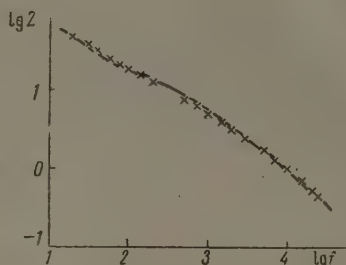


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость результатов измерений импеданса Z от плотности переменного тока D (ма/см²): 1—30; 2—100; 3—4000; 4—10 000 гц. Значения предельной поляризации электрода и предельной плотности переменного тока: а — 6 мв, 0,17 ма/см²; б — 8 мв, 0,4 ма/см²; в — 15 мв, 3 ма/см²; г — 20 мв, 20 ма/см²

Рис. 5. Зависимость импеданса электрода от частоты тока в билигарифмических координатах: Z — импеданс (ом·см²), f — частота (гц), сплошная линия — по расчету, \times — экспериментальные точки

удалению возможных примесей органических веществ и растворенных газов в растворе не применялось. Зондом служил стеклянный капилляр диаметром 0,2 мм, соприкасавшийся с поверхностью электрода и расположенный к ней поперечным срезом под углом примерно 30°. Исследуемый электрод перед опытом обрабатывался мелкой наждачной бумагой. Многочисленные предварительные испытания показали, что с течением времени все параметры импеданса электрода меняются. Емкость двойного слоя, например, уменьшается. Особенно быстро эти изменения происходят сразу же после погружения электрода в электролит. Более или менее стабильное состояние системы получалось спустя два-три часа после погружения. Ниже приводятся результаты измерения зависимости импеданса электрода, выдержанного в растворе в течение суток, от частоты в диапазоне 20—24 кгц. Для данных, отвечающих высоким частотам, строился график зависимости $1/Z^2 f^2$ от $1/f^2$, из которого находились значения емкости C_0 и сопротивление реакции r_0 . Затем использовались данные низкочастотной области, на основании которых строился график зависимости $1/[V(2Z^2 - r_0^2) - r_0]$ от Vf , служивший основанием для расчета коэффициента λ . В результате такой обработки было найдено $C_0 = 14,3 \text{ мФ/см}^2$, $r_0 = 2,4 \text{ ом}$.

·см² и $\lambda = 207 \text{ ом} \cdot \text{см}^2/\text{гц}^{\frac{1}{2}}$. На рис. 5 приведены результаты измерения и расчета импеданса электрода. Расчет производился путем подстановки найденных значений в формулы (2) и (3), а затем в равенство (1'). Сплошная линия графика отражает расчетную зависимость логарифма импеданса электрода от логарифма частоты тока. Точки, отвечающие измеренным значениям величин импеданса, обозначены крестиками. Отдельные расхождения между вычисленными и измеренными данными не превосходят 5%. Совпадение между расчетом и экспериментом во всем диапазоне частот го-

ворит в пользу существующей теории, согласно которой для электрода, находящегося в равновесии со своими ионами, имеет силу эквивалентная электрическая схема, изображенная на рис. 1. Бокрис, Мил и Конуэй в своей работе [4] считают, что для меди, находящейся в растворе ее ионов, двойной слой обладает не только емкостью, но и собственным омическим сопротивлением и что обе эти величины зависят от частоты. В наших опытах частотную зависимость емкости двойного слоя обнаружить не удалось,

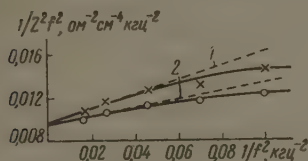


Рис. 6

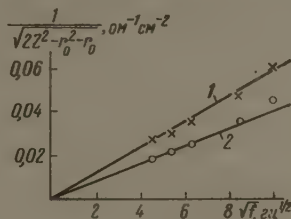


Рис. 7

Рис. 6. Частотная характеристика импеданса электрода для высоких частот: Z — импеданс электрода ($\text{ом} \cdot \text{см}^2$), частота переменного тока (кгц): 1—250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 100 г/л H_2SO_4 ; 2—50 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 100 г/л H_2SO_4

Рис. 7. Частотная характеристика импеданса электрода для низких частот: Z — импеданс электрода ($\text{см} \cdot \text{см}^2$), f — частота переменного тока (гц): 1—250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 100 г/л H_2SO_4 ; 2—50 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 100 г/л H_2SO_4

несмотря на применение почти в пять раз больших частот тока. Не удалось обнаружить и собственного омического сопротивления двойного слоя. Причины расхождений следует, по-видимому, искать в разнице тех условий, при которых велись измерения. Возможно, сказалось различие в строении двойного слоя, обусловленное в наших опытах высокой концентрацией ионов меди в растворе или адсорбцией случайных примесей. Емкость двойного слоя у авторов [4], работавших с разбавленными растворами и применявших специальные меры предосторожности от возможных загрязнений, получалась около 70 мФ/см^2 . У нас же наиболее высокое значение емкости двойного слоя имела сразу же после погружения электрода в раствор и составляла при этом величину порядка 50 мФ/см^2 . Падение значения емкости двойного слоя со временем выдержки электрода в растворе обязано, по-видимому, протеканию адсорбционных явлений, связанных с наличием в растворе небольшого количества случайных примесей. Собственное омическое сопротивление двойного слоя обнаружено не было, возможно, потому, что оно относительно велико и что при частотах выше 20 гц его трудно выявить.

Рассмотрим еще один пример применения разработанной методики для установления изменения параметров импеданса медного электрода в зависимости от концентрации ионов меди в растворе. Для исследования были выбраны электролит А, содержащий 250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и электролит В — 50 г/л H_2SO_4 для обоих растворов составляла 100 г/л. Подлежащий исследованию электрод был обработан наждачной бумагой, обезжирен и вставлен в ячейку, наполненную электролитом А. После 2–3-часовой выдержки электрода в растворе была снята частотная характеристика его импеданса. Затем электролит А был заменен на электролит В, в котором сразу же без дополнительной выдержки была снята вторая частотная характеристика импеданса. Сразу же вслед за этим были снова повторены измерения импеданса электрода в электролите А, а потом в электролите В. Данные двух последних измерений мало чем отличались от двух первых и в дальнейшем во внимание не принимались. Результаты

обработки экспериментальных данных приведены на рис. 6 и 7. На графике рис. 6 дана частотная зависимость импеданса для области высоких частот, представленная в координатах $1/Z^2 f^2 - 1/f^2$. Отсюда следует, что емкость двойного слоя или не зависит или очень мало зависит от концентрации ионов меди в растворе. Полученный результат оправдывает допущение, принимаемое многими исследователями, о неизменности емкости двойного слоя при введении в раствор одноименных с погружаемым металлом ионов. В условиях наших измерений емкость двойного слоя электрода составляла, как это следует из расчета, $15,6 \text{ мФ/см}^2$. Сопротивление реакции r_0 , рассчитанное по формуле (5), для более концентрированного раствора оказалось равным $3,9 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$. На рис. 5 представлена частотная зависимость импеданса для области низких частот в координатах, указанных на графике. Расчет по формуле (7) дал для λ значение $122 \text{ ом} \cdot \text{см}^2/\text{гц}^{1/2}$ для более концентрированного раствора и $176 \text{ ом} \cdot \text{см}^2/\text{гц}^{1/2}$ — для менее концентрированного. Согласно теории, по мере уменьшения концентрации потенциал-определяющих ионов в растворе должно возрастать как значение r_0 , так и значение λ . Полученные данные подтвердили это заключение.

Выводы

1. Предложен метод определения основных параметров, характеризующих границу раздела электрод — электролит с точки зрения сопротивления переменному току, основанный на анализе частотной характеристики импеданса электрода.

2. На одном из примеров показано, что в широком диапазоне частот граница раздела медного электрода, погруженного в раствор своих ионов, ведет себя как система, состоящая из параллельно соединенных между собой емкости двойного слоя и фарадеевского импеданса в соответствии с классической теорией.

Белорусский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступила
7.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, **22**, 683, 1948.
2. П. Делакс, Новые приборы и методы в электрохимии, Изд. иностр. лит., М., 1957.
3. Н. П. Гнусин, Ж. физ. химии, **32**, 689, 1958.
4. Дж. О'М. Бокрис, У. Милл, Б. Э. Конуэй, Тр. 4-го совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 380; Дж. О'М. Бокрис, Б. Э. Конуэй, J. Chem. Phys., **28**, 707, 1958.

MEASUREMENT OF THE IMPEDANCE OF A COPPER ELECTRODE IN ACID ELECTROLYTE

N. P. Gnusin (Gomel)

Summary

The use of alternating current for investigating various effects accompanying electrode processes is assuming ever more importance at present. The theory of the passage of alternating current through the metal-solution interface (so called theory of the Faraday impedance) is now sufficiently well developed. For many branches of electrochemistry of considerable significance is knowledge of the resistance of an electrode immersed in a solution of its ions. Almost the entire experimental material obtained in this respect deals only with liquid metals. The applicability of the classical theory of Faraday impedance to solid electrodes established in the present study promises to be quite fruitful in the study of electrode processes underlying the majority of electrochemical technologies.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПЛАСТИНЧАТОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ СОЧЕТАНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЙ В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ. II

Л. П. Холпанов

В отличие от молекулярной диффузии, где перенос вещества производится тепловым движением отдельных молекул, перенос вещества движением газа или жидкости как целого носит название конвекции. Если причиной движения является та же самая разность концентраций, которая приводит к переносу вещества, то мы имеем дело со свободной конвекцией.

Электролиз часто сопровождается свободной (естественной) конвекцией. Так, например, при проведении электролиза на пластинчатом электроде возникает движение конвекционных потоков, вызываемое разностью плотностей раствора у поверхности электрода и в толще раствора. Если не создавать дополнительно условий, устраняющих конвекционные потоки, как это сделано в работе [1], интенсивные конвекционные потоки у плоского электрода могут резко влиять на величину поляризации [2—3].

Влияние конвекции на величину поляризации можно измерять на основании экспериментальных данных [2—3], но можно также рассчитать при помощи уравнений, полученных из решения задачи о естественной конвекции. При этом, в зависимости от постановки граничных условий, описывающих электролиз на поверхности электрода и вдали от него, получается разное решение, и чем полнее граничные условия описывают электролиз, тем шире можно применять решения задачи естественной конвекции к различным условиям электролиза.

Поляризация при электролизе может иметь различный характер. Если скорость электролиза определяется диффузионно-миграционной стадией, то поляризация носит концентрационный характер. Решение задачи естественной конвекции в таком режиме электролиза получено В. Г. Левичем [4].

Однако часто встречаются условия электролиза, в которых при естественной конвекции концентрационная поляризация сочетается с химической. Расчет скорости таких электрохимических реакций представляет большой теоретический и практический интерес. Теоретический метод расчета таких реакций разработан в работе [5]. В настоящей работе ранее предложенный метод расчета скорости электрохимической реакции в условиях сочетания концентрационной и химической поляризации применяется к случаю электролиза при естественной конвекции на пластинчатом электроде. Уравнения для распределения концентрации раствора в диффузионном пограничном слое и для движения жидкости в пограничном слое в поле тяжести имеют вид:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g \frac{\rho(c_0) - \rho(c)}{\rho(c_0)}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \quad (2)$$

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (3)$$

где $\rho(c)$ — плотность раствора в произвольной точке раствора, $\rho(c_0)$ — плотность вдали от пластинки, v_x и v_y — тангенциальная и нормальная компоненты скорости жидкости. Примем, что изменение плотности раствора с изменением его концентрации достаточно мало. Тогда плотность раствора как функция концентрации в произвольной точке раствора выражается приближенно так:

$$\rho(c) \approx \rho(c_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0} (c - c_0). \quad (4)$$

Введем новую безразмерную концентрацию $\varphi = (c_0 - c) / c_0$. Тогда уравнения (1), (3) приобретают вид:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + g\alpha\varphi, \quad (5)$$

$$v_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, \quad (6)$$

где

$$\alpha = \frac{c_0}{\rho(c_0)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_0}.$$

Будем решать уравнения (5), (6) в условиях, когда концентрационная поляризация сочетается с химической. Согласно [5], в качестве первого граничного условия примем

$$\frac{i}{zF} = ka^n \exp(-A_{\partial\Phi}/RT)$$

или

$$c_{y=0} = \left(\frac{i}{zFkf^n \exp(-A_{\partial\Phi}/RT)} \right)^{1/n}. \quad (7)$$

Учитывая (7) и значение безразмерной концентрации φ , можно окончательно написать граничное условие для безразмерной концентрации: при $y = 0$

$$\varphi = \frac{c_0 - \left(\frac{i}{zFkf^n \exp(-A_{\partial\Phi}/RT)} \right)^{1/n}}{c_0} = K, \quad (8)$$

$$v_x = v_y = 0; \quad (9)$$

при $y = \infty$

$$v_x = v_y = 0. \quad (10)$$

Введем безразмерную координату

$$\eta = \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4} \frac{y}{x^{1/4}} \quad (11)$$

и функцию тока

$$\psi = 4\nu \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4} x^{3/4} f(\eta). \quad (12)$$

Тогда компоненты скорости, выраженные через функцию тока (12) и безразмерную координату (11), будут

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y} = 4\nu \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4} f'(\eta), \quad (13)$$

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \nu \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4} \frac{(\eta f'(\eta) - 3f(\eta))}{x^{1/4}}. \quad (14)$$

Дифференциальные уравнения в частных производных (5), (6) в соответствии с (11) — (14) преобразуем в обыкновенные дифференциальные

равнения такого вида:

$$\frac{d^3 f(\eta)}{d\eta^3} + 3f(\eta) \frac{d^2 t(\eta)}{d\eta^2} - 2 \left(\frac{df(\eta)}{d\eta} \right)^2 + \varphi = 0, \quad (15)$$

$$\frac{d^2 \varphi}{d\eta^2} + 3 \operatorname{Pr} f(\eta) \frac{d\varphi}{d\eta} = 0. \quad (16)$$

Граничные условия в новых переменных для дифференциальных уравнений (15) и (16) примут выражения:

$$\left. \begin{aligned} f(\eta) = f'(\eta) = 0 \\ \varphi = K \end{aligned} \right\} \text{при } \eta = 0, \quad (17)$$

$$f' = 0, \quad \varphi = 0, \quad \text{при } \eta \rightarrow \infty. \quad (18)$$

Напишем решение уравнения (16) для больших значений числа Прандтля в виде

$$\varphi = K - \frac{K \int_0^\eta \exp \left(-3 \operatorname{Pr} \int_0^t f(\xi) d\xi \right) dt}{\int_0^\infty \exp \left(-3 \operatorname{Pr} \int_0^t f(\xi) d\xi \right) dt}. \quad (19)$$

В формуле (19) функцию f определим, исходя из условия, что вне пограничного слоя при $\eta > \eta_0$ скорость жидкости будет равна нулю, а на границе при $\eta = \eta_0$ выполняется условие

$$\left. \begin{aligned} f' = 0 \\ \varphi = 0 \end{aligned} \right\} \eta = \eta_0. \quad (20)$$

Так как интегралы в (19) быстро сходятся благодаря большому числу Pr , то для функции f при $\eta < \eta_0$ можно, используя граничное условие (17), написать разложение в ряд по степеням η :

$$f(\eta) = \frac{\beta}{2} \eta^2 + \frac{\gamma}{32} \eta^3 + \dots \quad (21)$$

Подставим значение этой функции в (19), ограничиваясь первым членом, и одновременно введем новую переменную $t = \left(\frac{\beta}{2} \operatorname{Pr} \right)^{1/2} \eta$.

Будем иметь

$$\varphi = K - \frac{K \int_0^{(\beta/2 \operatorname{Pr})^{1/2} \eta} \exp(-t^2) dt}{\frac{1}{3} \Gamma(1/3)}. \quad (22)$$

Из (22) следует, что при $(\beta/2 \operatorname{Pr})^{1/2} \eta > 1$ $\varphi = 0$. Напротив, если $(\beta/2 \operatorname{Pr})^{1/2} \eta < 1$, то можно приближенно написать

$$\varphi = K - \frac{K \int_0^{(\beta/2 \operatorname{Pr})^{1/2} \eta} (1 - t^2 + \dots) dt}{\frac{1}{3} \Gamma(1/3)} = K - \frac{K (\beta/2 \operatorname{Pr})^{1/2} \eta}{0,89}. \quad (23)$$

При помощи граничных условий (20) и (23) можно определить толщину пограничного скоростного слоя. Она равна

$$\eta = 0,89 \left(\frac{\beta \operatorname{Pr}}{2} \right)^{-1/2}. \quad (24)$$

Для определения неизвестной величины β подставим (23) в (15):

$$f''' + 3ff'' - 2(f')^2 + K - \frac{K(\beta/2 \text{Pr})^{1/3} \eta}{0,89} = 0. \quad (25)$$

Решая уравнение (25) методом последовательных приближений, получим значение функции f , ограничиваясь только низшими степенями η в виде ряда

$$f = \frac{K\beta\eta^2}{2} - \frac{K\eta^3}{6} + \frac{K(\beta/2 \text{Pr})^{1/3} \eta^4}{24 \cdot 0,89}. \quad (26)$$

Неизвестную величину β определяем из уравнения (26), при этом используем граничное условие (20) и значение величины пограничного слоя, найденное в выражении (24). Величина β , очевидно, равна

$$\beta = \frac{0,48}{\text{Pr}^{1/4}}.$$

Учитывая последнее и переходя от безразмерной концентрации к концентрации, напишем окончательную формулу для распределения концентрации на пластинчатом электроде в условиях естественной конвекции при одновременном течении химической и концентрационной поляризации:

$$c = 0,7\text{Pr}^{1/4} \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4} \frac{c_0 y}{x^{1/4}} + \left(\frac{i}{zFkf^n \exp(-A_{\text{эф}}/RT)} \right)^{1/n} - \\ - \left(\frac{i}{zFkf^n \exp(-A_{\text{эф}}/RT)} \right)^{1/n} 0,7\text{Pr}^{1/4} \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4} \frac{y}{x^{1/4}}. \quad (27)$$

С другой стороны, плотность тока можно выразить при помощи формулы, часто применяемой при расчете задачи концентрационной поляризации:

$$\frac{iU_i}{zF} = D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = D \left[c_0 \cdot 0,7\text{Pr}^{1/4} \left(\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right)^{1/4} \frac{1}{x^{1/4}} - \right. \\ \left. - \left(\frac{i}{zFkf^n \exp(-A_{\text{эф}}/RT)} \right)^{1/n} 0,7\text{Pr}^{1/4} \left(\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right)^{1/4} \frac{1}{x^{1/4}} \right], \quad (28)$$

где U_i — число переноса ионов.

Если концентрация раствора выражается в процентах, то отношение

$$\frac{1}{\rho(c_0)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{c=c_0}$$

к величине

$$\alpha = \frac{c_0}{\rho(c_0)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{c=c_0}$$

равно приближенно единице [4] и α в (28) приближенно равняется c_0 .

Из выражения (28) можно определить плотность тока на поверхности пластинчатого электрода при любом порядке реакции n

$$\ln i = n \ln(1 - i/i_{\text{пред}}) + \ln k z F a_0^n - \frac{A_{\text{эф}}}{RT}. \quad (29)$$

Применяя уравнение (29), в работах [5,6] указаны способы определения порядка реакции. Для простоты найдем величину плотности тока при рассматриваемых условиях, когда порядок реакции равен единице. Действительно, положив в (28) $n=1$, получим

$$i = \frac{zF c_0}{\frac{U_i x^{1/4}}{0,7 D \text{Pr}^{1/4} \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4}} + \frac{1}{kf \exp(-A_{\text{эф}}/RT)}}. \quad (30)$$

Если строго соблюдать ограничения, применяемые при расчете данной задачи, то можно при помощи формулы (30) определить эффективную энергию активации электродного процесса. Она, очевидно, равна

$$\exp(-A_{\text{эф}}/RT) = \frac{i}{kf(zFc_0 - \frac{iU_0 x^{1/4}}{0,7 DPr^{1/4} \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{1/4}})} \quad (31)$$

Выражаю благодарность проф. С. В. Горбачеву за интерес и внимание к данной работе.

Выводы

1. На основании ранее предложенного теоретического метода расчета скорости электрохимической реакции при совместном течении химической и концентрационной поляризации получено выражение (29) для плотности тока на поверхности пластинчатого электрода в условиях естественной конвекции.

2. Согласно этой зависимости, предложена формула (31) для определения эффективной энергии активации электродного процесса в условиях естественной конвекции.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила
4.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. В. Горбачев, Е. И. Грабова, Ж. физ. химии, **30**, 1228, 1956.
- J. N. Agar, Disc. Faraday Soc., **1**, 26, 1947; W. Rüegg, G. Trümpler, Helv. Chim. acta, **36**, 1624, 1953; C. Wagner, Z. Electrochem, **95**, 161, 1949; Н. С. Федорова, Тр. Моск. хим.-техн. ин-т им. Д. И. Менделеева, **26**, 34, 40, 1959.
- С. В. Горбачев, Н. И. Гусев, Ж. физ. химии, **32**, 374, 1958; С. В. Горбачев, Н. И. Гусев, Тр. Моск. хим.-техн. ин-т им. Д. И. Менделеева, **26**, 44, 1959.
- В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
- Л. П. Холпанов, Ж. физ. химии, **35**, 1567, 1961; Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **32**, 1961.
- Л. П. Холпанов, Ж. физ. химии, **36**, № 9, 1961.

THEORY OF ELECTROLYSIS ON A PLATE ELECTRODE DURING COMBINED CONCENTRATION AND CHEMICAL POLARIZATION UNDER CONDITIONS NATURAL CONVECTION

L. P. Kholpanov (Moscow)

Summary

Based up on the previously proposed theoretical method [5] of calculating the rate of an electrochemical reaction during combined concentration and chemical polarization, equation (29) was deduced for the current density at the surface of a plate electrode under conditions of natural convection. In conformity with this correlation formula (30) has been proposed for determining the activation energy of the electrodic process under natural convection conditions.

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА

II. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Д. К. Белащенко и Б. С. Бокштейн

Ранее [1] была рассмотрена диффузия компонентов бинарного металлического сплава методами термодинамики необратимых процессов при пропускании через образец постоянного электрического тока.

Целесообразно обобщить полученные в [1] результаты на многокомпонентные металлические системы. Для этого рассмотрим сначала случай трехкомпонентной системы, причем для простоты будем считать парциальные объемы компонентов одинаковыми.

В отличие от применения метода Томсона к двухкомпонентной системе мы должны теперь провести виртуальный перенос трех возможных пар ионов: иона I сорта со II, I с III и II с III.

Для обмена одного иона I сорта (перемещение вдоль электрического поля E) с одним ионом II сорта (движение в обратном направлении) получим, согласно [3],

$$\sum \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} dc_j = T dS'_{\Pi}, \quad (1)$$

где $T dS'_{\Pi}$ — «тепло переноса», μ_i — химический потенциал ионов i -го сорта и c_i — концентрация этих ионов.

Поскольку происходит обмен лишь двух ионов,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} dc_1 - \frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} dc_2 = T dS'_{\Pi}. \quad (2)$$

Переходим к химическим потенциалам атомов μ^* , используя полученное в [1] выражение:

$$\mu_i^* = \mu_i - e_i \xi, \quad (3)$$

где ξ — химический потенциал электрона, деленный на его заряд, взятый с обратным знаком.

Подставляя (3) в (2) и дифференцируя, получим в результате

$$\left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial c_1} \frac{dc_1}{dx} - \frac{\partial \mu_2^*}{\partial c_2} \frac{dc_2}{dx} \right) + e_1 \frac{\partial \xi}{\partial c_1} \frac{dc_1}{dx} - e_2 \frac{\partial \xi}{\partial c_2} \frac{dc_2}{dx} = T \frac{dS'_{\Pi}}{dx}. \quad (4)$$

Как и в [1], полагаем

$$T \frac{dS'_{\Pi}}{dx} = (e_1 - e_2) \frac{d\xi}{dx} + E (e_1^* - e_2^*), \quad (5)$$

где E — напряженность поля, вычисленная из закона Ома, а e_i и e_i^* — истинный и эффективный заряды i -го иона.

Тогда

$$E = \frac{1}{e_1^* - e_2^*} \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial x} - \frac{\partial \mu_2^*}{\partial x} \right). \quad (6)$$

Аналогично для обмена ионов I сорта с III и II с III получим

$$E = \frac{1}{e_1^* - e_3^*} \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial x} - \frac{\partial \mu_3^*}{\partial x} \right) \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{e_2^* - e_3^*} \left(\frac{\partial \mu_2^*}{\partial x} - \frac{\partial \mu_3^*}{\partial x} \right). \quad (8)$$

Из (7) исключим $\partial \mu_3^* / \partial x$ при помощи уравнения Гиббса — Дюгема

$$c_1 \frac{\partial \mu_1^*}{\partial x} + c_2 \frac{\partial \mu_2^*}{\partial x} + c_3 \frac{\partial \mu_3^*}{\partial x} = 0. \quad (9)$$

Решая совместно (6) и (7), получим:

$$E = \frac{c_1 + c_2 + c_3}{c_2(e_1^* - e_2^*) + c_3(e_1^* - e_3^*)} \frac{\partial \mu_1^*}{\partial x}. \quad (10)$$

С учетом того, что аналогично [1],

$$e_1^* c_1 + e_2^* c_2 + e_3^* c_3 = 0, \quad (9')$$

получим

$$E = \frac{1}{e_1^*} \frac{\partial \mu_1^*}{\partial x}. \quad (10')$$

В случае, когда парциальные объемы компонентов не равны друг другу, вместо (10) имеем

$$E = \frac{V}{c_2(e_1^* v_2 - e_2^* v_1) + c_3(e_1^* v_3 - e_3^* v_1)} \frac{\partial \mu_1^*}{\partial x}, \quad (11)$$

где v_1, v_2, v_3 — парциальные молярные объемы компонентов, а $V = v_1 c_1 + v_2 c_2 + v_3 c_3$ — молярный объем сплава.

Легко видеть, что (11) тождественно с (10') при условии (9').

Применение метода Онзагера согласно схеме, принятой в [1], приводит (см. Приложение I) к тому же результату.

Совпадение результатов, полученных двумя методами (при сделанных нами упрощениях), указывает на правильность трактовки «тепла переноса» в методе Томсона как работы, затрачиваемой на перемещение ионов в электрическом поле и электронов между областями с разным химическим потенциалом. Основываясь на этом, можно получить методом Томсона выражение для наиболее общего случая — электропереноса в n -компонентной системе при произвольной связи потоков различных ионов (см. Приложение II).

Сделаем некоторые замечания в связи с полученными результатами.

1. В случае, когда ионная проводимость соизмерима с электронной (или когда имеем дело, например, с двухкатионной солью), придется, возможно, изменить вышеуказанную трактовку «тепла переноса».

2. Задавая связь между потоками [(29), Приложение II], мы считали коэффициенты v_i парциальными объемами компонентов. Для жидкости это, по-видимому, верно, однако в общем случае в зависимости от механизма процесса величины v_i могут иметь иной смысл. В частности, можно под v_i понимать величины, обратно пропорциональные парциальным коэффициентам диффузии.

3. Следует отметить, что в полученных выражениях для стационарного состояния фигурируют только эффективные заряды. Смысл их можно выяснить только при учете всех сил, действующих на ионы, в частности, обычного электростатического взаимодействия иона с внешним полем и силы трения, связанной с рассеянием электронов на ионах решетки (как это было недавно сделано в работе [2]). Эффективный заряд иона при этом выражается через «истинные» заряды и величины поперечного сечения рас-

сеяния электронов на ионах решетки. В формализме метода Онзагера с сечениями рассеяния электронов на ионах нужно сопоставлять кинетические коэффициенты L_{ik} ($i = 1, 2, 3$) (Приложение I).

Следует отметить, что понятие истинного заряда в металлах не является столь простым, как это зачастую представляют, и мало исследовано в экспериментальном и теоретическом отношениях.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Проведем расчет распределения концентраций компонентов в электрическом поле методом Онзагера. Будем следовать при этом схеме, принятой в [1].

В трехкомпонентной системе необходимо учесть четыре потока: потоки ионов I, II и III сорта и поток электронов:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{1k} X_k, \\ J_2 &= L_{2k} X_k, \\ J_3 &= L_{3k} X_k, \\ J_4 &= L_{4k} X_k. \end{aligned} \quad (k = 1, 2, 3, 4) \quad (12)$$

Здесь L — коэффициенты Онзагера, а X — термодинамические силы, равные:

$$\begin{aligned} X_1 &= -\frac{d\mu_1}{dx} - e_1 \frac{d\varphi}{dx}, \\ X_2 &= -\frac{d\mu_2}{dx} - e_2 \frac{d\varphi}{dx}, \\ X_3 &= -\frac{d\mu_3}{dx} - e_3 \frac{d\varphi}{dx}, \\ X_4 &= -\frac{d\mu_4}{dx} - e_4 \frac{d\varphi}{dx}. \end{aligned} \quad (13)$$

Как и ранее, здесь μ_1, μ_2 и μ_3 — химические потенциалы ионов; e_1, e_2 и e_3 — их заряды; $\mu_4 = e_4 \xi$ и e_4 — химический потенциал и заряд электрона ($e_4 < 0$) и, наконец, φ — электрический потенциал.

Запишем условие электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^4 e_i J_i = I, \quad (14)$$

где I — внешний ток, проходящий через систему.

Подставляя (12) и (13) в (14), получим

$$-l_1 \frac{d\mu_1}{dx} - l_2 \frac{d\mu_2}{dx} - l_3 \frac{d\mu_3}{dx} - e_4 l_4 \frac{d\xi}{dx} - (e_1 l_1 + e_2 l_2 + e_3 l_3 + e_4 l_4) \frac{d\varphi}{dx} = I. \quad (15)$$

Здесь

$$l_i = \sum_{k=1}^4 e_k L_{ki}. \quad (16)$$

Определим обычным способом подвижность иона u_i :

$$u_i = \frac{J_i}{c_i} \left| \begin{array}{l} c_i = \text{const} \\ T = \text{const} \\ \frac{d\varphi}{dx} = -1 \end{array} \right. \quad (17)$$

Тогда, как нетрудно видеть,

$$u_1 = \frac{l_1}{c_1}; \quad u_2 = \frac{l_2}{c_2} \quad \text{и} \quad u_3 = \frac{l_3}{c_3}, \quad (17a)$$

а электропроводность κ равна

$$\kappa = e_1 l_1 + e_2 l_2 + e_3 l_3 + e_4 l_4. \quad (18)$$

Рассмотрим для простоты сплав, в котором парциальные объемы компонентов равны между собой.

В таком сплаве

$$J_1 + J_2 + J_3 = 0. \quad (19)$$

Из (17) и (19) следует, что и

$$l_1 + l_2 + l_3 = 0. \quad (20)$$

Используя (12), (13), (19), (20), выразив при помощи (3) и уравнения Гиббса — Дюгема $d\mu_3/dx$ через $d\mu_1/dx$, $d\mu_2/dx$ и $d\xi/dx$

$$\left\{ \frac{d\mu_3}{dx} = \frac{e_1 c_1 + e_2 c_2 + e_3 c_3}{c_3} \frac{d\xi}{dx} - \frac{c_1}{c_3} \frac{d\mu_1}{dx} - \frac{c_2}{c_3} \frac{d\mu_2}{dx} \right\}$$

и учитывая соотношения взаимности ($L_{ik} = L_{ki}$), получим:

$$\begin{aligned} & - \frac{d\mu_1}{dx} \left\{ (L_{11} + L_{12} + L_{13}) - \frac{c_1}{c_3} (L_{13} + L_{23} + L_{33}) \right\} - \\ & - \frac{d\mu_2}{dx} \left\{ (L_{12} + L_{22} + L_{23}) - \frac{c_2}{c_3} (L_{13} + L_{23} + L_{33}) \right\} + \\ & + \frac{d\xi}{dx} \left\{ - \frac{e_1 c_1 + e_2 c_2 + e_3 c_3}{c_3} (L_{13} + L_{23} + L_{33}) - e_4 (L_{14} + L_{24} + L_{34}) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Условие квазинезависимости движения ионов и электронов дало нам при рассмотрении бинарного сплава $L_{13} + L_{23} = 0$. По аналогии напишем в нашем случае

$$L_{14} + L_{24} + L_{34} = 0. \quad (22)^*$$

Тогда, переходя в (21) при помощи (3) к химическим потенциалам нейтральных атомов (μ^*) и учитывая (20) и (22), получим:

$$\begin{aligned} & - \frac{d\mu_1^*}{dx} \left\{ \left(1 + \frac{c_1}{c_3} \frac{e_1}{e_3} \right) (L_{11} + L_{12} + L_{13}) + \frac{c_1}{c_3} \frac{e_2}{e_3} (L_{12} + L_{22} + L_{23}) \right\} - \\ & - \frac{d\mu_2^*}{dx} \left\{ \frac{c_2}{c_3} \frac{e_1}{e_3} (L_{11} + L_{12} + L_{13}) + \left(1 + \frac{c_2}{c_3} \frac{e_2}{e_3} \right) (L_{12} + L_{22} + L_{23}) \right\} = 0. \end{aligned}$$

Поскольку можно независимо менять $d\mu_1^*/dx$ и $d\mu_2^*/dx$, еще раз используя (20) и (22), получим

$$\begin{aligned} L_{11} + L_{12} + L_{13} &= 0, \\ L_{12} + L_{22} + L_{23} &= 0, \\ L_{13} + L_{23} + L_{33} &= 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Из (23) следует

$$\begin{aligned} L_{12} &= \frac{L_{33} - L_{11} - L_{22}}{2}, \\ L_{13} &= \frac{L_{22} - L_{11} - L_{33}}{2}, \\ L_{23} &= \frac{L_{11} - L_{22} - L_{33}}{2}. \end{aligned} \quad (24)$$

Подставим в (12) вместо L_{12} и L_{13} их значения по (24), выразим $d\mu_3/dx$ из (9), а $d\mu_1/dx$ из (15) с учетом (9) и (20). Пренебрегая далее членами с множителями при $d\mu_i/dx$ вида l_i^2/κ или $l_i l_k/\kappa$ (см. [1]), считая, что в металлах $\kappa = e_4 l_4$, и учитывая, что $E = I/\kappa$, а $l_1 = u_1 c_1$, получим

$$\begin{aligned} c_1 u_1 E - J_1 &= \left\{ L_{11} \left(1 + \frac{c_1}{2c_3} \right) + L_{22} \left(-\frac{c_1}{2c_3} \right) + L_{33} \frac{c_1}{2c_3} \right\} \frac{d\mu_1^*}{dx} + \\ & + \left\{ L_{11} \left(-\frac{1}{2} + \frac{c_2}{2c_3} \right) + L_{22} \left(-\frac{1}{2} - \frac{c_2}{2c_3} \right) + L_{33} \left(\frac{1}{2} + \frac{c_2}{2c_3} \right) \right\} \frac{d\mu_2^*}{dx}. \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} c_2 u_2 E - J_2 &= \left\{ L_{11} \left(-\frac{1}{2} - \frac{c_1}{2c_3} \right) + L_{22} \left(-\frac{1}{2} + \frac{c_1}{2c_3} \right) + \right. \\ & + \left. L_{33} \left(\frac{1}{2} + \frac{c_1}{2c_3} \right) \right\} \frac{d\mu_1^*}{dx} + \left\{ L_{11} \left(-\frac{c_2}{2c_3} \right) + L_{22} \left(1 + \frac{c_2}{2c_3} \right) + L_{33} \frac{c_2}{2c_3} \right\} \frac{d\mu_2^*}{dx}. \end{aligned} \quad (26)$$

* Строгий вывод этого соотношения весьма громоздок.

Теперь рассмотрим, как и в [1], два случая:

а) установление стационарного распределения концентраций в поле тока ($J_1 = J_2 = J_3 = 0$) и

б) диффузии в отсутствие внешнего поля ($E = 0$).

Для первого случая после довольно длинных вычислений получим

$$E = \frac{1}{e_1^*} \frac{d\mu_1^*}{dx}, \quad (27)$$

что совпадает с результатом (10'), полученным по методу Томсона.

Соответственно, для атомов второго сорта

$$E = \frac{1}{e_2^*} \frac{d\mu_2^*}{dx} \quad (27')$$

Для случая диффузии в трехкомпонентной системе при отсутствии внешнего поля получаются выражения, аналогичные рассчитанным для бинарного случая [1].

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{\kappa} \left\{ \left[D_1 e_1^* \left(1 + \frac{c_1}{c_3} \right) + D_2 e_2^* \frac{c_2}{c_3} \right] \frac{dc_1}{dx} + \left[D_2 e_2^* \left(1 + \frac{c_2}{c_3} \right) + D_1 e_1^* \frac{c_1}{c_3} \right] \frac{dc_2}{dx} \right\} \quad (28)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Запишем связь потоков в виде:

$$v_1 J_1 + v_2 J_2 + \dots + v_n J_n = 0. \quad (29)$$

Проводя виртуально попарные обмены ионов разных сортов ($i \neq k$), получим по аналогии с формулами (6) — (8) соотношения

$$E = \frac{1}{v_k e_i^* - v_i e_k^*} \left(v_k \frac{\partial \mu_i^*}{\partial x} - v_i \frac{\partial \mu_k^*}{\partial x} \right). \quad (30)$$

Всего имеется $(n-1)$ независимых уравнений типа (30). Их можно, например, выбрать так, чтобы $i = 1$, а k менялось от 2 до n . Присоединяя к этим соотношениям уравнение Гиббса — Дюгема, получим систему n уравнений с n неизвестными:

$$\begin{cases} v_k \frac{\partial \mu_1^*}{\partial x} - v_1 \frac{\partial \mu_k^*}{\partial x} = E (v_k e_1^* - v_1 e_k^*), \\ c_1 \frac{\partial \mu_1^*}{\partial x} + c_2 \frac{\partial \mu_2^*}{\partial x} + \dots + c_n \frac{\partial \mu_n^*}{\partial x} = 0. \end{cases} \quad (k=2, 3, \dots, n) \quad (31)$$

Составим определитель системы D

$$\begin{vmatrix} v_2 & -v_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ v_3 & 0 & -v_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ v_4 & 0 & 0 & -v_1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{n-1} & 0 & 0 & 0 & \dots & -v_1 & 0 \\ v_n & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -v_1 \\ c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & \dots & c_{n-1} & c_n \end{vmatrix} \quad (32)$$

Очевидно, $\partial \mu_1^* / \partial x$ определяется следующим образом:

$$\frac{\partial \mu_1^*}{\partial x} = \frac{D'}{D}, \quad (33)$$

где

$$D' = E \begin{vmatrix} (v_2 e_1^* - v_1 e_2^*) & -v_1 & \dots & 0 \\ (v_3 e_1^* - v_1 e_3^*) & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ (v_n e_1^* - v_1 e_n^*) & 0 & \dots & -v_1 \\ 0 & c_2 & \dots & c_n \end{vmatrix} \quad (34)$$

Отсюда следует

$$E = \frac{V}{c_2 (v_2 e_1^* - v_1 e_2^*) + \dots + c_n (v_n e_1^* - v_1^* e_n^*)} \frac{\partial \mu_1^*}{\partial x}. \quad (35)$$

С учетом того, что $\sum_{i=1}^n c_i e_i^* = 0$, получим

$$E = \frac{1}{e_i^*} \frac{\partial \mu_i^*}{\partial x}. \quad (36)$$

Выводы

Методами термодинамики необратимых процессов получены уравнения, описывающие стационарное состояние при прохождении постоянного тока через многокомпонентный металлический раствор.

Институт стали

Поступила
10.1.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. К. Белашченко, А. А. Жуховицкий, Ж. физ. химии, 35, № 9, 1961.
2. В. Б. Фикс, Физика твердого тела, т. I, в. 1, 1959.
3. К. Денбиг, Термодинамика стационарных необратимых процессов, Изд. иностр. лит., М., 1954.

THEORY OF ELECTRICAL TRANSPORT. II.

D. K. Belashchenko and B. S. Bokshtein (Moscow)

Summary

An equation describing the steady state at the passage of direct current through a multi-component metallic solution has been deduced with the aid of methods of irreversible process thermodynamics.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ И КВАРЦА НА ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

VI. АДсорбЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КРЕМНЕЗЕМА

М. М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников

Как показывают многочисленные исследования, физическая адсорбция паров воды на кремнеземе в основном протекает на спланоловой части поверхности и поэтому является весьма чувствительным индикатором состояния его поверхности. В работе [1] было исследовано изменение адсорбции воды на пористом стекле в зависимости от температуры его прокалывания. Нами [2, 3] было установлено, что при одинаковых условиях обработки различных силикагелей их удельные адсорбционные свойства и степень гидратации поверхности не одинаковы и зависят от дисперсности (величины удельной поверхности) образцов. С этой точки зрения была критически рассмотрена [3, 4] возможность существования единой абсолютной изотермы адсорбции паров воды на различных образцах кремнезема. В связи с вышесказанным представляло интерес провести исследования адсорбционных свойств поверхности более плотных модификаций кремнезема и в первую очередь α -кварца и кварцевого стекла, степень гидратации поверхности которых изучалась в предыдущей работе [5].

Немногочисленные исследования [6—8] адсорбции паров воды на кварце не сопровождалась определениями степени гидратации поверхности. Эти измерения были сделаны лишь в работах [9, 10]. Проводя сопоставления полученных в своих работах изотерм адсорбции паров воды, а также соответствующих литературных данных, авторы [9, 10] отмечают сильное расхождение удельных изотерм адсорбции на разных образцах. Эти расхождения объяснялись либо загрязнениями [9], содержащимися в образцах природного кварца, либо трещиноватостью [10], т. е. наличием в некоторых образцах субмикроскопических пор, доступных для молекул воды, но не доступных для молекул азота. Наблюдавшееся [9, 10] расхождение удельных адсорбционных характеристик поверхности кварца, как мы уже отмечали [5], могло быть вызвано различными условиями помола кварца при получении дисперсных порошков. Происходящие при этом процессы агрегации частиц порошка приводят к образованию ультрапористых структур, пористость которых имеет, однако, вторичное происхождение и не зависит от исходного образца. Возможное влияние эффекта агрегации на результаты измерений не учитывалось авторами всех ранее выполненных работ в этом направлении.

Экспериментальная часть

В работе использовались образцы α -кварца (Кв), кварцевого стекла (КС) и высокотемпературного кремнезема (50% тридимита и 50% кристобаллита) (ТК). Методика приготовления образцов была приведена в работе [5]. Величины удельной поверхности образцов, а также степень гидратации их поверхности даны в таблице. Все измерения проводились объемным методом.

Адсорбционные характеристики образцов

Образец	Удельная по- верхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание структурной воды, г моле./г	Необратимая сорбция г моле./г	Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание структурной воды, г моле./г	Необратимая сорбция, г моле./г
Кварц				Кварцевое стекло			
Кв-3-20°	50,8	6,5	—	КС-1-20°	41,1	10,1	—
Кв-3-200°	50,8	5,8	0,73	Высокотемпературная модификация крем- незема			
Кв-4-20°	53,0	7,6	—	ТК-20°	6,4	6,1	—
Кв-4А-20°	35,4	—	—	ТК-200°	6,4	5,0	1,1
Кв-5-20°	31,7	11,5	—	Силикагель			
Кв-6-20°	2,4	16,7	—	К-2-300°	695	3,2	0,29
Кв-6-200°	2,4	12,4	4,3	К-2-900Г	178	3,5	—

Обсуждение результатов

В качестве первого этапа этих исследований мы поставили себе задачу изучить влияние агрегации частиц кварца в процессе сухого помола на его адсорбционные свойства по отношению к парам воды и азота. Для этого образец кварца Кв-4, полученный мокрым помолем и, следовательно, не агрегированный, высушивался и затем подвергался дальнейшему помолу в течение 16 мин. на воздухе. Полученный таким образом агрегированный образец обозначен Кв-4А. На рис. 1 представлены обратимые ветви изотерм адсорбции паров воды и азота на этих образцах, рассчитанные на 1 г адсор-

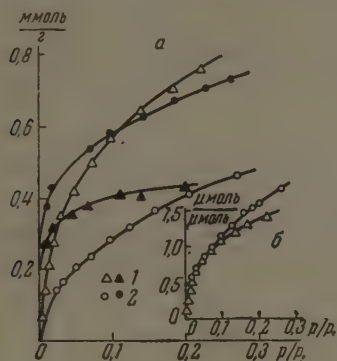


Рис. 1

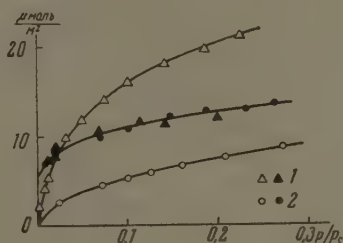


Рис. 2

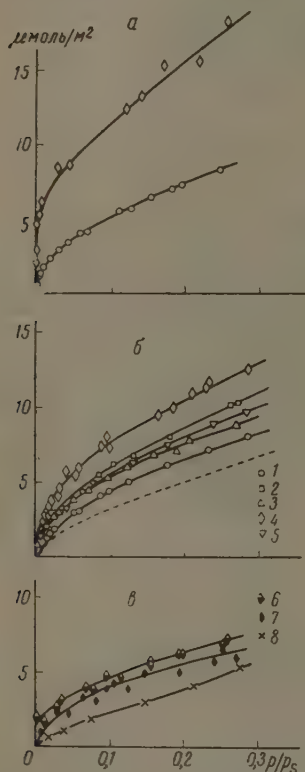
Рис. 1. а — изотермы адсорбции паров воды (белые точки) и азота (черные точки) на образцах кварца: 1 — Кв-4А и 2 — Кв-4; б — изотермы адсорбции на: 1 — Кв-4А и 2 — Кв-4, отнесенные к содержанию структурной воды в этих образцах

Рис. 2. Удельные изотермы адсорбции паров воды (белые точки) и азота (черные точки) на образцах кварца: 1 — Кв-4А и 2 — Кв-4

бента. Как видно из рис. 1, изотерма адсорбции паров азота на агрегированном образце Кв-4А идет значительно ниже, чем для исходного образца. Дополнительный сухой помол образца Кв-4 привел к агрегации частиц и уменьшению удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота в 1,5 раза (таблица). Изотерма адсорбции паров воды на агрегированном образце Кв-4А, наоборот, идет выше, чем на образце Кв-4, что может объясняться увеличением общей поверхности в результате дополнительного помола, которая доступна для более малых молекул воды. Эти опыты показывают, что в результате агрегации частиц при измельчении кварца его адсорбционные свойства изменяются неодинаково по отношению к па-

рам воды и азота. Естественно, что расчет удельных, или, как иногда их называют, абсолютных изотерм адсорбции паров воды, исходя из удельных поверхностей, определенных по низкотемпературной адсорбции азота, приведет к резкому их расхождению (рис. 2). Это связано с тем, что часть поверхности агрегированного образца, оставаясь недоступной для молекул азота, доступна для молекул воды.

Для исключения эффекта агрегации мы провели сопоставление изотерм адсорбции паров воды на образцах кремнезема, полученных мокрым по-



моллом [11]. Как видно из рис. 3, начальные участки первичной адсорбции для образцов, прокаленных при 200° (рис. 3, а), лежат значительно выше соответствующих обратимых изотерм, полученных после длительного выдерживания образцов в насыщенных парах воды. Это происходит, по-видимому, потому, что адсорбция паров воды на таких поверхностях протекает с меньшей энергией [12], чем на образцах, прокаленных при 200°. При низкой температуре откачки благодаря высокой концентрации силанольных групп на поверхности между соседними ОН-группами могут возникать водородные связи, приводящие, как мы указывали в [13], к уменьшению энергии поверхности. Эта точка зрения получила подтверждение в результате исследований инфракрасных спектров поглощения дисперсного кремнезема [14—16]. Величины необратимой адсорбции на

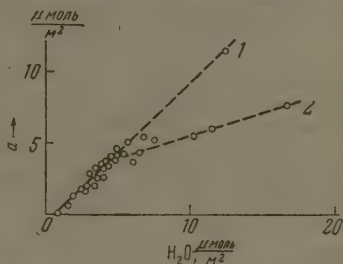
Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды на образцах кремнезема: 1 — Кв-3, 2 — Кв-5, 3 — Кв-4, 4 — Кв-6, 5 — КС-1, 6 — ТК-200°, 7 — ТК-20° и 8 — К-2-900Г-20° [3]. Пунктиром обозначена соответствующая обратимая изотерма для силикагеля К-2-300 [3]: а — первичная адсорбция, б и в — обратимая адсорбция

образцах кварца, прокаленных при 200°, значительно выше, чем у силикагелей [3], прокаленных при тех же температурах (таблица). По-видимому, удаление структурной воды с поверхности кварца начинается при более низких температурах, чем для силикагелей.

Поскольку адсорбция паров воды весьма чувствительна к состоянию поверхности кремнезема, мы проводили сопоставление изотерм адсорбции на образцах, обработанных в одинаковых условиях. Поэтому было бы неправильно сравнивать адсорбционные свойства образца ТК, обработанного при высокой температуре, с соответствующими свойствами для образцов кварца. Ранее [17] нами было показано, что гидратация в жидкой воде прокаленных при высоких температурах образцов силикагелей не приводит к полному восстановлению силанольных групп на поверхности. Позднее к такому же выводу пришел и автор [18]. В связи с этим на рис. 3, в мы сравнивали первичные и обратимые изотермы адсорбции паров воды на образце ТК и силикагеле К-2-900Г [3], прокаленных и затем регидратированных в одинаковых условиях. Из сопоставления приведенных на рис. 3 изотерм видно, что адсорбционная способность единицы по-

верхности различных образцов кремнезема по отношению к парам воды различна. Изотермы адсорбции на кварце лежат выше соответствующих изотерм на силикагелях. Исследуя адсорбцию и теплоты адсорбции бензола, автор [19] также отмечал более высокую адсорбционную активность кварца по сравнению с аморфным кремнеземом, что связывал с более высокой плотностью кварца. Как показано в предыдущей работе [5], плотность аморфного слоя высокодисперсного кварца ниже плотности кристалла α -кварца. В противоположность этому, исходя из совпадения абсо-

Рис. 4. Зависимость удельных величин адсорбции паров воды при $p/p_s = 0,1$ от степени гидратации поверхности для образцов, обработанных: 1 — при 200° и 2 — при 20°



лютных изотерм адсорбции, авторы [20] приходят к выводу об идентичности свойств поверхности кварца, кварцевого стекла и силикагелей по отношению к парам метилового спирта и бензола. Однако измерений степени гидратации поверхности кварца в работах [19, 20] не проводилось и возможность агрегации частиц в процессе помола кварца и кварцевого стекла также не учитывалась.

Поскольку адсорбция молекул воды в основном обусловлена образованием водородных связей с гидроксильными группами поверхности, между величиной адсорбции воды и степенью гидратации поверхности существует непосредственная связь. Если допустить, что на поверхности кремнезема присутствует еще координационно связанная вода [21], то она также может связывать адсорбированные молекулы воды через водородную связь. Ранее [3] для силикагелей было показано, что адсорбция воды при некотором фиксированном значении $p/p_s = 0,1$ линейно зависит от степени гидратации поверхности. Как видно из рис. 4, удельные величины адсорбции на изученных образцах хорошо укладываются в эту зависимость. Соответствующие величины для обратимой адсорбции на образцах, обработанных при 20° , располагаются ниже. Одна из причин такого снижения, по-видимому, связана с уменьшением энергии поверхности за счет образования водородных связей между соседними силанольными группами. Такие связи могут возникнуть при достаточно высокой концентрации ОН-групп на поверхности, когда расстояние между отдельными протонами и атомами кислорода становится равным $2,5\text{--}2,8 \text{ \AA}$ [22]. Как видно из рис. 4, заметное снижение адсорбционной способности происходит, начиная с величины степени гидратации, около $5 \mu\text{моль}/\text{м}^2 \text{ H}_2\text{O}$.

Удельные величины адсорбции для агрегированных образцов естественно не укладываются в найденные зависимости из-за неправильных значений удельной поверхности, определенной по адсорбции паров азота. Однако отношение величины удельной адсорбции a ($\mu\text{моль}/\text{м}^2$) к величине степени гидратации ($\mu\text{моль}/\text{м}^2 \text{ H}_2\text{O}$) оказывается таким же, как и для остальных образцов. На рис. 1, б, представлены изотермы адсорбции паров. Отнесенные непосредственно к количеству структурной воды на поверхности. При этом расчете автоматически исключаются ошибки в определении удельной поверхности агрегированных образцов. Как видно из рис. 1, б, изотермы значительно сближаются друг с другом в своей начальной части (до $p/p_s = 0,3$). В области $p/p_s = 0,1$ отношение между адсорбированной и структурной водой близко к единице, как в случае силикагеля [3] и по-

ристых стекол [1], т. е. на две ОН-группы поверхности приходится одна адсорбированная молекула воды.

Как следует из рис. 3, удельные изотермы адсорбции паров воды на всех исследованных образцах кварца и кварцевого стекла, а также силикагелях при совершенно одинаковых условиях обработки образцов не совпадают. Указанное расхождение изотерм в данном случае не может быть объяснено эффектом агрегации частиц кварца или его ультрапористостью [10], а связано с различием в степени гидратации и, следовательно, структуры поверхности образцов. Изотермы адсорбции на рис. 3 располагаются таким образом, что образцам с меньшей удельной поверхностью соответствуют более высокие величины удельной адсорбции, и наоборот. Различия же в структуре объемной фазы при этом, по-видимому, не играют существенной роли. Действительно, изотерма для кварца Кв-3 ($S = 50,8 \text{ м}^2/\text{г}$) лежит ниже изотермы для образца Кв-5 ($S = 31,7 \text{ м}^2/\text{г}$), изотерма же для кварцевого стекла КС-1 ($S = 41,1 \text{ м}^2/\text{г}$) занимает промежуточное положение. Это еще раз [5] показывает, что определяющим упаковку тетраэдров SiO_4 в структуре поверхности раздробленного кремнезема является не строение его объемной фазы, а степень дисперсности образца. Поскольку удельные величины адсорбции паров воды определяются степенью гидратации поверхности (см. рис. 4 и данные [3]), полученный порядок расположения изотерм адсорбции дает совершенно независимое доказательство о связи степени гидратации и структуры поверхности кремнезема с его дисперсностью. Интересно отметить, что некоторые выводы электронной теории адсорбции на полупроводниках также указывают на связь удельных величин адсорбции с дисперсностью образца [23]. Проведенная в [23] оценка знака этого эффекта показывает, что удельная адсорбционная способность полупроводника должна уменьшаться с ростом его дисперсности. Эти выводы приложимы также и к кремнезему, формально являющемуся диэлектриком.

Ранее [3] и в настоящей работе мы провели систематические исследования как первичной необратимой, так и обратимой адсорбции паров воды на термически обработанных ($200\text{--}250^\circ$) и максимально гидратированных образцах крупнопористых силикагелей, образцах кварца и кварцевого стекла различной дисперсности. Полученные нами изотермы на этих образцах не сводятся к единой абсолютной изотерме, на существовании которой настаивают авторы [10, 24, 25]. Совпадение абсолютных изотерм адсорбции паров воды на различных образцах кремнезема, отмеченное в этих работах, привело авторов к выводу об одинаковой гидратации их поверхности и о независимости адсорбционных свойств поверхности от ее строения, т. е. от упаковки поверхностных тетраэдров SiO_4 [24]. Однако такой путь суждений о состоянии поверхности может привести к неправильным выводам в том случае, если удельная поверхность, необходимая для расчета абсолютных величин, определялась из изотерм адсорбции веществ, адсорбция которых на неоднородной поверхности кремнезема носит специфический избирательный характер. В наших исследованиях с этой целью использовалась адсорбция паров азота*. В некоторых случаях, например в работе [10], для таких сопоставлений удельная поверхность образцов определялась из изотерм адсорбции паров воды, что, как мы ранее указывали [3, 4], может привести к существенным ошибкам из-за значительной зависимости величины посадочных площадок молекул воды от степени гидратации поверхности. Кроме того, следует весьма осторожно

* Ранее [26] нами было показано, что в области применимости уравнения БЭТ адсорбция азота не чувствительна к состоянию поверхности кремнезема. Отмеченное в работе [27] расхождение абсолютных изотерм азота в области малых заполнений и низких относительных давлений не оказывает заметного влияния на расчет величины удельной поверхности. Во всяком случае, авторы вычисляют величины удельной поверхности своих образцов по БЭТ, не вводя при этом никаких поправок.

относиться к применению уравнения БЭТ к системе вода — кремнезем [3]. Несмотря на то что изотермы адсорбции паров воды на кремнеземе удовлетворительно описываются уравнением БЭТ [10], этот факт не является еще подтверждением применимости указанного уравнения [29]. Используя значения удельных поверхностей образцов, определенных из изотерм адсорбции паров воды, автор [10] пересчитывает эти же изотермы в абсолютные. Этим заранее постулируется одинаковая гидратация поверхности и соответственно постоянная величина площадки молекулы воды $\omega_0 = 26 \text{ \AA}^2$ для всех изученных образцов кварца и силикагелей. Затем из факта совпадения рассчитанных таким способом абсолютных изотерм автор [10] приходит к выводу об идентичности поверхности образцов, т. е. одинаковой степени их гидратации, а также и о законности применения в этих случаях одного значения для ω_0 . Мы уже неоднократно указывали [2, 3, 4], что такой путь приводит к порочному кругу, поскольку из данных по адсорбции воды на неоднородной поверхности кремнезема можно получить не всю поверхность, а лишь ее гидратированную часть [28]. Следовательно, рассчитанные таким образом абсолютные изотермы будут всегда совпадать, так как качественное различие поверхности при этом автоматически учитывается ее величиной*. Действительно, при таком расчете совпадают абсолютные изотермы на резко различающихся по своим свойствам адсорбентах, например, метилированном и деме-тилированном силикагеле [31], агрегированных и неагрегированных порошках кварца, если для построения абсолютных изотерм на таких образцах использовать величину удельной поверхности, рассчитанную, как и в [10], из этих же изотерм.

Таким образом, абсолютные изотермы адсорбции паров воды на поверхности различных кремнеземов при указанном способе их построения будут всегда совпадать, причем это совпадение никак не связано с состоянием поверхности образцов, а является результатом порочного круга. Использовать такие изотермы для изучения свойств поверхности кремнезема и других адсорбентов нельзя.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. Г. Ганиченко и Г. И. Александровой за участие в измерениях.

Выводы

1. В результате агрегации частиц при измельчении кварца его адсорбционные свойства изменяются не одинаково по отношению к парам воды и азота. Часть поверхности агрегированного порошка, недоступная для адсорбции молекул азота, доступна для молекул воды.
2. Удельные адсорбционные свойства единицы поверхности различных образцов кремнезема неодинаковы, они определяются не столько строением объемной фазы образца, как его дисперсностью.
3. Критически рассмотрена возможность существования универсальной абсолютной изотермы адсорбции паров воды для различных образцов кремнезема.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
22 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Жданов, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. МГУ, 1957, стр. 129.
2. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии, **32**, 2449, 1958.
3. М. М. Егоров, Т. С. Егорова, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии, **32**, 2624, 1958.

* Недавно проведенные расчеты [30] показывают, что абсолютные изотермы совпадают, если величина чистой теплоты адсорбции, входящая в выражения константы С в уравнении БЭТ, будет колебаться в пределах 10%.

4. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Ж. физ. химии, 33, 2624, 1959.
5. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Ж. физ. химии, 35, 2031, 1961.
6. H. K. Livingston, J. Amer. Chem. Soc., 66, 569, 1944.
7. А. Н. Сарахов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 2, 150, 1956.
8. N. Hackerman, A. C. Hall, J. Phys. Chem., 62, 1212, 1958.
9. W. Stöber, Kolloid-Z., 145, 17, 1956.
10. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 120, 103, 1958.
11. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 127, 1070, 1959.
12. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, В. В. Мурина, Ж. физ. химии, 33, 65, 1959.
13. В. В. Ильин, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Вестн. Московск. ун-та, № 6, 35, 1957.
14. R. S. McDonald, J. Phys. Chem., 62, 1168, 1959.
15. M. Folman, D. I. C. Yates, Trans. Faraday Soc., 54, 429, 1958.
16. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Коллоидн. ж., 21, 581, 1959.
17. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, Докл. АН СССР, 108, 103, 1956.
18. С. П. Жданов, Ж. физ. химии, 32, 699, 1958.
19. А. А. Иссириян, Дис. МГУ, 1957.
20. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Докл. АН СССР, 77, 77, 1951.
21. W. A. Weyl, E. A. Hauser, Kolloid-Z., 104, 72, 1951.
22. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205, 1955.
23. Ш. М. Коган, Пробл. кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 10, 52, 1960.
24. А. В. Киселев, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд. МГУ, стр. 79 и 199, 1957.
25. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Т. Г. Муттик, К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии, 33, 2624, 1959.
26. К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова, Е. А. Сысоев, Ж. физ. химии, 31, 1448, 1957.
27. А. В. Киселев, Е. В. Храпова, Коллоидн. ж., 19, 572, 1957.
28. Л. Н. Курбатов, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 223.
29. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, М., 1948.
30. J. Halász, G. Schay, Acta chim. Acad. scient. hung., 14, 315, 1958.
31. Л. Г. Ганиченко, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Отд. хим. наук АН СССР, сер. хим., № 9, 1535, 1960.

EFFECT OF THE NATURE OF SILICAGEL AND QUARTZ SURFACES ON THEIR ADSORPTIVE PROPERTIES

VI. ADSORPTION OF WATER VAPORS ON THE SURFACES OF CRYSTALLINE AND AMORPHOUS MODIFICATIONS OF SILICA

M. M. Egorov, V. F. Kiselev and K. G. Krasil'nikov (Moscow)

Summary

Owing to aggregation of the particles during disintegration of quartz its adsorptive properties do not change in the same way for water and nitrogen vapors. A part of the surface of the aggregated powder inaccessible to nitrogen molecules can adsorb water molecules. The specific adsorptive properties per unit surface area differ for different silica specimens, being determined by the dispersity of the specimen rather than the structure of its bulk phase. The possibility of the existence of a universal absolute isotherm for water vapor adsorption on various silica specimens has been critically examined.

ОБРАТНОЕ ВЫЦВЕТАНИЕ ТВЕРДЫХ СЛОЕВ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПАРАХ ГИДРАЗИНА

А. Т. Вартамян

Для исследования действия паров гидразина N_2H_4 на красители кварцевая пластинка с нанесенным на ее поверхность слоем красителя помещалась в кювету с плоскопараллельными кварцевыми окошками и краном, присоединенную к высоковакуумной установке, к которой был присоединен также сосуд с безводным гидразином. После тщательной откачки воздуха из кюветы на слой красителя напускались пары гидразина, давление которых в большинстве опытов составляло всего лишь десятые доли миллиметра.

Получающиеся бесцветные слои совершенно прозрачны. На рис. 1 приведены спектры поглощения слоев этих бесцветных соединений, образующихся из фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового (кривые 1). Как видно из рисунка, кривые состоят из двух полос с максимумами при 250 и 295, 268 и 310 и при 270 и 310 мμ для бесцветных соединений соответственно, условно обозначенных как (фуксин, N_2H_4), (малахитовый, зеленый N_2H_4) и (кристаллический фиолетовый, N_2H_4). На этом же рисунке приведены спектральные кривые поглощения твердых слоев лейкооснований тех же красителей (кривые 2). Лейкооснования были получены в атмосфере сероводорода при давлении 500 мм рт. ст. и температурах слоя 150 и 120° для фуксина и кристаллического фиолетового соответственно. Сопоставляя кривые 1 и 2, нетрудно видеть, что они тождественны. Заметим, что кривые 2 принадлежат слоям лейкооснований, осажденным на поверхность кварцевой пластинки возгонкой при 120–170°.

Спектр поглощения бесцветного соединения, образующегося при взаимодействии кислотного фиолетового 4BC с парами гидразина (рис. 1, в, кривая 3), совпадает со спектром лейкооснования кристаллического фиолетового. Несмотря на разный знак попов этих двух красителей и большие различия в концевых группах, обесцвечивание катионного (основного) и анионного (кислотного) красителей происходит одинаково легко, и спектры образующихся неокрашенных соединений совпадают (рис. 1, в, кривые 1 и 3). Следовательно, спектры полученных неокрашенных соединений в основном определяются общей для всех этих соединений структурной конфигурацией, а именно: центральным атомом углерода с тремя фенильными кольцами.

Спектр бесцветного соединения, образующегося из фуксина, имеет ту же структуру, что и спектры остальных рассмотренных соединений, с той, однако, разницей, что его полосы сдвинуты в сторону коротких волн примерно на 15–20 мμ. Этот факт мы связываем с тем обстоятельством, что в молекулу фуксина входят незамещенные аминогруппы.

Сходство спектров лейкооснований со спектрами неокрашенных соединений, образующихся при действии паров гидразина на слои красителей, еще не свидетельствует о тождественности этих соединений. Лейко-

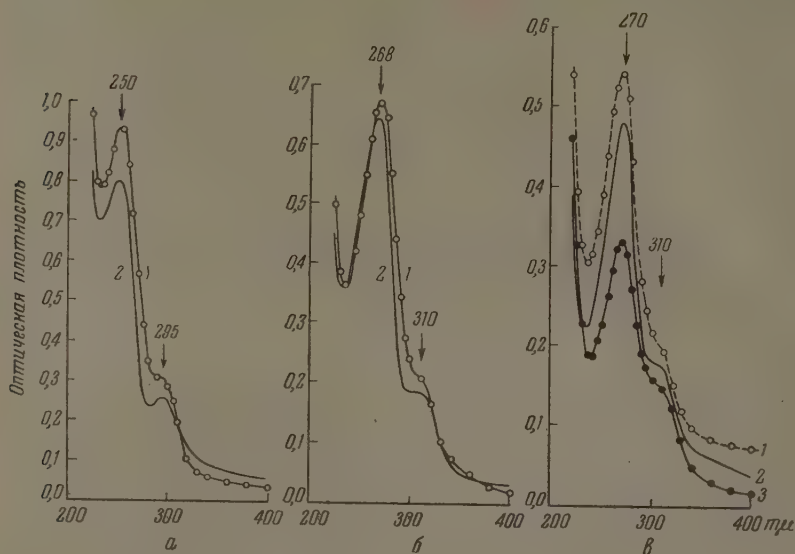


Рис. 1. Спектры поглощения твердых слоев бесцветных соединений: а) 1 — (фуксин, N_2H_4), 2 — лейко — фуксин; б) 1 — (малахитовый зеленый, N_2H_4), 2 — лейко-малахитовый зеленый; в) 1 — (кристаллический фиолетовый, N_2H_4), 2 — лейко-кристаллический фиолетовый, 3 — (кислотный фиолетовый, N_2H_4)

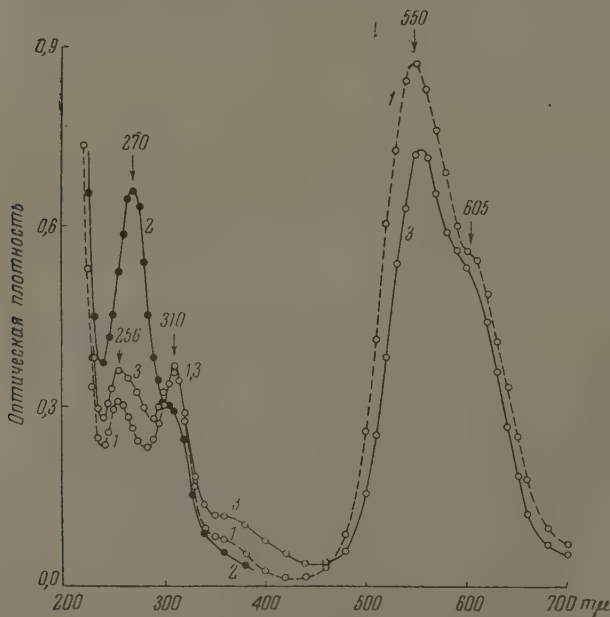


Рис. 2. Регенерация кислотного фиолетового 4ВС на воздухе: 1 — спектр слоя, осажденного из спиртового раствора; 2 — спектр соединения (кислотный фиолетовый, N_2H_4); 3 — спектр красителя, регенерированного на воздухе

основания фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового можно выделять в свободном состоянии и сравнительно длительное время хранить в темноте на воздухе: они могут быть возогнаны в вакууме и растворены в спирте; освещение лейкооснований на воздухе ускоряет регенерацию красителя. В то время как бесцветные соединения, образующиеся из трифенилметановых красителей при обработке их сероводородом, обладают всеми перечисленными свойствами [1] и спектры поглощения их спиртовых растворов в точности воспроизводят спектры растворов лейкооснований, бесцветные соединения, образующиеся при взаимодействии трифенилметановых красителей с парами гидразина, представляя собой весьма непрочные образования. Бесцветный продукт (фуксин, $C_{20}H_{12}N_4$) настолько быстро изменяется на воздухе, что слой на глазах становится красным. На рис. 2 показан спектр регенерированного на воздухе кислотного фиолетового (кривая 3), совпадающий со спектром слоя самого красителя (кривая 1). Кривая 3 была измерена спустя 2 часа после вынесения бесцветного слоя на воздух. На кривой 3 еще можно заметить следы полосы с максимумом при 270 мμ, принадлежащей неокрашенной форме. Обращает на себя внимание несколько более сильное поглощение регенерированной формой в области 400 мμ. Его происхождение пока неизвестно. Возможно, оно обусловлено поглощением какого-то промежуточного продукта типа «семихинона».

При повышении концентрации кислотного фиолетового 4BC в водном растворе агрегация красителя сильно возрастает. На рис. 3 приведены спектральные кривые поглощения водных растворов этого красителя для концентраций 10^{-5} и 10^{-3} моль/л. Если сравнить кривую 2 рис. 3 с кривыми 1 и 3 рис. 2, то можно прийти к выводу, что в твердом слое кислотный фиолетовый тоже находится в агрегированном состоянии. Если регенерация красителя происходит медленно, то на ранних стадиях регенерации, когда красителя в слое мало, спектр поглощения слоя в видимой области подобен спектру поглощения раствора при малых концентрациях красителя; когда же на более поздних стадиях регенерации количество красителя увеличивается, то спектр становится подобным спектру слоя самого красителя.

Если спектр поглощения лейкооснований трифенилметановых красителей в основном определяется фенильными и концевыми группами, то следует ожидать, что спектр неокрашенного продукта, получаемого из атентованного голубого (кислотный краситель), будет подобен спектру лейкооснования кристаллического фиолетового. Действительно, этот спектр состоит из двух полос с максимумами при 270 и 310 мμ (рис. 4, кривая 2). Откачка паров, нагревание или вынесение бесцветного слоя на воздух сопровождается быстрой регенерацией красителя (рис. 4, кривые 1 и 3). Из рис. 4 видно, что регенерация достаточно полная. На кривой 3 виден только слабый остаток полосы с максимумом при 270 мμ. Наличие сульфогрупп и гидроксильной группы не оказывает заметного влияния на спектр «лейкооснования».

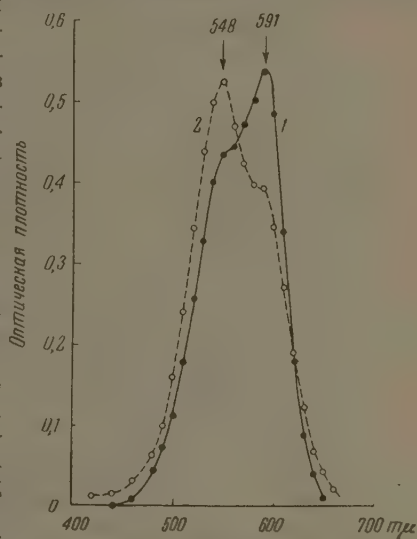


Рис. 3. Спектральные кривые поглощения водного раствора кислотного фиолетового 4BC: 1— 10^{-5} моль/л, 2— 10^{-3} моль/л

Аналогичные результаты были получены для слоев фуксина, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового. На рис. 5 приведены спектры слоев фуксина (кривая 1) и кристаллического фиолетового (кривая 2), регенерированных из соответствующих «лейкооснований». Эти кривые вполне воспроизводят спектры слоев самих красителей [2].

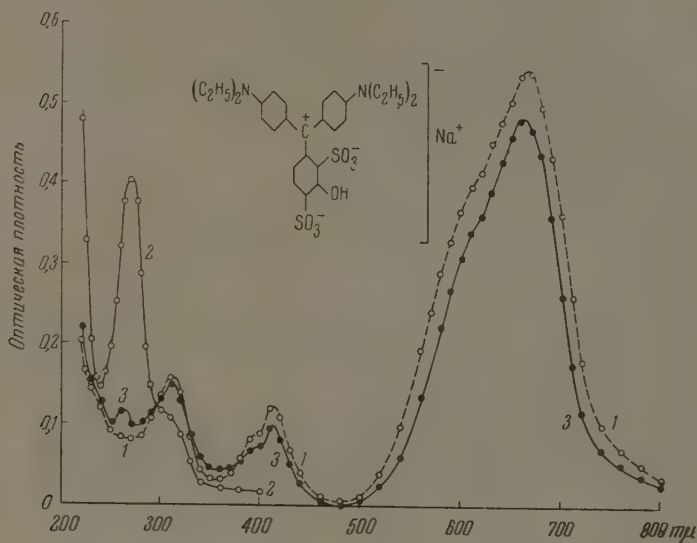


Рис. 4. Спектральные кривые поглощения: 1 — слой патентованного голубого, осажденный из спиртового раствора; 2 — (патентованный голубой, N_2H_4); 3 — слой регенерированного на воздухе патентованного голубого

Совокупность этих фактов заставляет предположить, что наблюдающиеся нами неокрашенные продукты не являются истинными лейкооснованиями, а представляют собой межмолекулярные соединения. Известно, что гидразин подобно аммиаку является сильным основанием и легко образует комплексы с ароматическими нитросоединениями [3].

Образование межмолекулярного соединения, по-видимому, осуществляется между красителем и молекулой гидразина. Хотя в жидком состоянии гидразин является сильно ассоциированным веществом, пары гидразина при комнатной температуре в основном, вероятно, состоят из единичных молекул, поскольку измерение плотности пара при температуре 90° показало, что молекулы гидразина находятся только в мономерной форме [4], а в инфракрасном спектре газообразного гидразина не было найдено никаких указаний на наличие водородной связи [5].

Сходство спектров неокрашенных продуктов со спектрами лейкооснований можно объяснить, если допустить, что связь возникает между центральным углеродным атомом трифенилметанового красителя и атомом азота гидразина. Образующееся непрочное соединение можно назвать квазилейкооснованием или «лейкооснованием».

Таким образом, несмотря на то что гидразин является мощным восстановителем, тем не менее при взаимодействии трифенилметановых красителей с парами гидразина при давлении ~ 1 мм рт. ст. не образуются истинные лейкооснования, хотя образующиеся и существующие лишь в присутствии паров гидразина «лейкооснования» обладают спектрами поглощения истинных «лейкооснований».

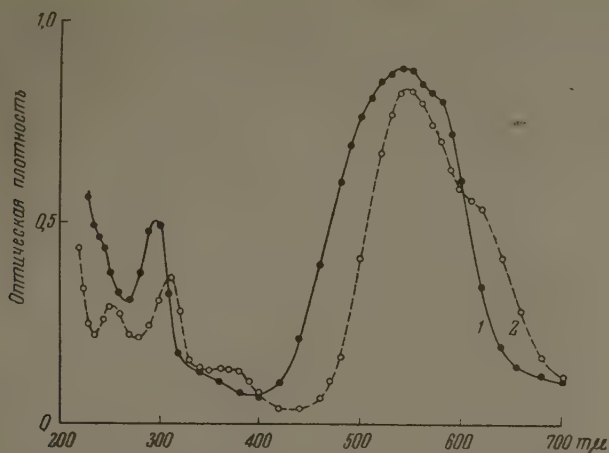


Рис. 5. Спектральные кривые поглощения слоев красителей, регенерированных на воздухе из бесцветных соединений: 1 — фуксин, 2 — кристаллический фиолетовый

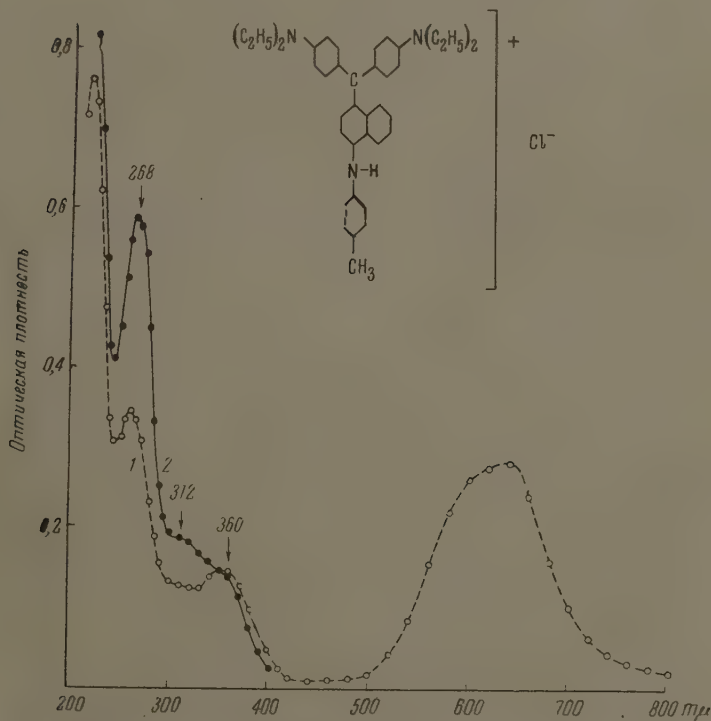


Рис. 6. Спектральные кривые поглощения: 1 — возогнанного п⁺ лам-ренного в вакууме слоя ночного голубого, 2 — слоя «лейкооснования» ночного голубого

Разработанный метод исследования спектров твердых слоев лейкооснований, хотя и косвенный, все же является весьма удобным, простым и приложимым к большому числу трифенилметановых красителей.

Методом квазилейкооснований мы впервые получили неизвестные спектры твердых слоев лейкооснований, например, ночного голубого, аурин, дифенилметанового красителя — аурмина, ксантеновых и многих других красителей.

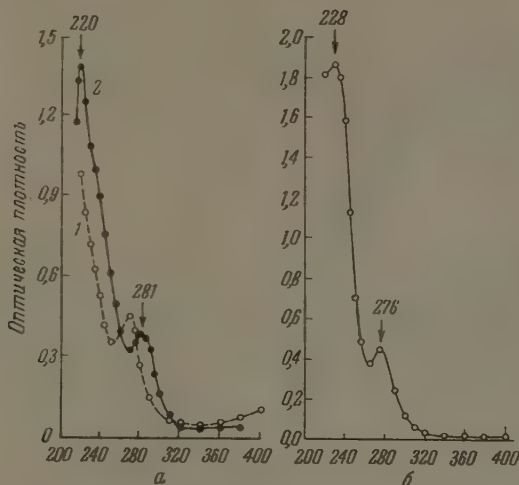


Рис. 7. Спектральные кривые поглощения возогнан-
ных слоев: а — аурин: 1 — слой аурин, 2 — слой
«лейкооснования»; б — фенолфталеин

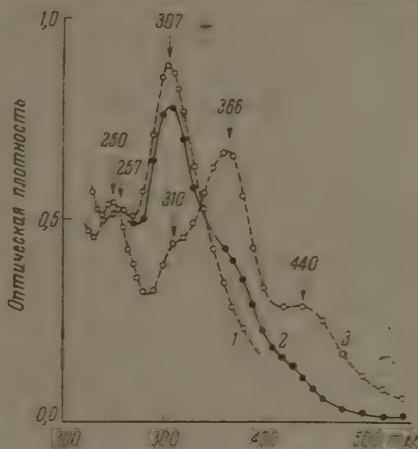
В отличие от рассмотренных выше красителей, слой ночного голубого переходит в бесцветную форму через ряд промежуточных форм. Сперва спитый слой приобретает аметистовую окраску, затем желто-оранжевую и, наконец, слой становится бесцветным. Причины такого чередования цветов могут быть двоякого рода: либо сложность молекулы обуславливает многоступенчатость образования «лейкооснования», либо имевшийся в нашем распоряжении образец ночного голубого не был достаточно чистым. На рис. 6 кривая 1 принадлежит возогнанному при 190° слою ночного голубого. Спектр слоя «лейкооснования» ночного голубого показан кривой 2 на том же рисунке. Как и спектры «лейкооснований» прочих трифенилметановых красителей, спектр «лейкооснования» ночного голубого характеризуется сильной полосой при 268 мμ и более слабой при 312 мμ. Что касается очень слабой полосы при 360 мμ, то, поскольку у нас нет достаточной уверенности в чистоте ночного голубого, вопрос о принадлежности полосы с максимумом при 360 мμ «лейкооснованию» оставляем открытым. Заметим, однако, что в спектре исходного слоя красителя содержится интенсивная полоса с максимумом при 360 мμ. Не исключена возможность, что она обусловлена нафталиновым ядром. На воздухе слой «лейкооснования» ночного голубого медленно окрашивается и становится голубым.

Наряду с исследованными красителями, содержащими в качестве концевых заместителей группы NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ или $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, существуют трифенилметановые красители, у которых концевыми заместителями являются гидроксильные группы или атомы кислорода, например, аурин, бензаурин и др. По отношению к спектру лейкооснования фуксина спектр лейкооснования аурин должен быть значительно сдвинут в сторону коротких волн.

Слой аурина в парах гидразина очень быстро обесцвечивается, а на воздухе неокрашенный продукт также быстро переходит в краситель. Были испытаны слои, осажденные из спиртового раствора и полученные возгонкой в вакууме при 180° . Как на воздухе, так и в вакууме спектр слоя аурина одинаковый. В видимой области он имеет полосу с максимумом при $494 \text{ м}\mu$ и в ультрафиолетовой области — при $268 \text{ м}\mu$ (рис. 7, а, кривая 1). В более коротковолновой области имеется третья полоса, положение которой трудно определить.

В присутствии паров гидразина образуется «лейкооснование» ау-

Рис. 8. Спектральные кривые поглощения: 1 — слой «лейкооснования» аурамина; 2 — смесь «лейкооснования» и красителя, регенерировавшего на воздухе в течение 1 часа; 3 — то же, что и 2, спустя 4 часа после вынесения слоя «лейкооснования» на воздух



рина, спектр которого показан на рис. 7, а, кривой 2. Подобно спектрам прочих «лейкооснований» спектр «лейкооснования» аурина состоит в основном из двух полос, как и следовало ожидать, сильно сдвинутых в сторону коротких волн (281 и $220 \text{ м}\mu$).

Если межмолекулярная связь аурина с гидразином осуществляется центральным атомом углерода, то можно ожидать, что спектр «лейкооснования» аурина в общих чертах будет подобен спектру твердого слоя фенолфталеина. Мы промерили спектр твердого слоя химически чистого фенолфталеина, полученного возгонкой в вакууме. Слой был вполне однородный и прозрачный. Его спектр поглощения показан на рис. 7, б. Легко видеть, что спектр фенолфталеина действительно похож на спектр «лейкооснования» аурина.

Таким образом, мысль о том, что межмолекулярное взаимодействие красителя с гидразином осуществляется между центральным атомом углерода и гидразином, получает дополнительное подтверждение.

В заключение приводим результаты исследования воздействия паров гидразина на твердый слой аурамина (дифенилметановый краситель). На рис. 8 кривая 1 принадлежит спектру слоя «лейкооснования» аурамина. Она также содержит две полосы с максимумами при 307 и $257 \text{ м}\mu$. По положению эти полосы довольно близки к полосам «лейкооснований» трифенилметановых красителей, но отличаются от них по интенсивности. На воздухе бесцветный продукт переходит в краситель. Уже спустя один час после вынесения «лейкооснования» на воздух в спектре слоя отчетливо выступают полосы аурамина (рис. 8, кривая 2). В то же время интенсивность полосы при $307 \text{ м}\mu$ падает. «Лейкооснование» за 4 часа пребывания на воздухе почти целиком переходит в краситель (рис. 8, кривая 3). Его спектр весьма похож на спектр слоя аурамина, измеренный на воздухе [2]. Для аурамина трудно ожидать лучшего совпадения спектров, поскольку аурамин весьма капризный краситель: его спектр подвержен длительным изменениям, приводящим не только к смещению положения и изменению относительных высот максимумов, но даже к появлению новых полос [6]. Спектр поглощения слоя регенерированного аурамина содержит полосы с максимумами при 440 , 366 , 310 и $250 \text{ м}\mu$, совпадающими с максимумами спектра водного раствора аурамина.

Выводы

1. При действии паров безводного гидразина на твердые слои катионных и анионных трифенилметановых красителей при комнатной температуре образуются неокрашенные продукты, обратимо переходящие в краситель при удалении паров гидразина, в особенности, при слабом нагревании слоя в вакууме, а также при вынесении его на воздух.

2. Спектры поглощения бесцветных продуктов подобны спектрам лейкооснований соответствующих красителей.

3. Хотя гидразин является мощным восстановителем, тем не менее при действии его паров на трифенилметановые красители истинные лейкооснования не образуются.

В отличие от истинных лейкооснований, бесцветные продукты представляют собой лабильные межмолекулярные соединения, образующиеся в результате присоединения молекулы гидразина к центральному атому углерода красителя (квазилейкооснование).

4. Методом квазилейкооснований получены спектры поглощения твердых слоев лейкооснований ряда ди- и трифенилметановых красителей.

5. Спектры поглощения твердых слоев лейкооснований трифенилметановых красителей в основном характеризуются двумя полосами, положения максимумов которых зависит от природы концевых заместителей: NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OH и других.

Поступила
25.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартамян, Ж. физ. химии, **29**, 1555, 1955.
2. А. Т. Вартамян Ж. физ. химии, **30**, 1028, 1956.
3. Я. М. Варшавский, А. И. Штенштейн, Ж. физ. химии, **22**, 475, 1948.
4. P. A. Giguère, R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1135, 1941.
5. W. Fresenius, Y. Karweil, Z. phys. Chem., **44B**, 1, 1939.
6. Л. А. Лызина, А. Т. Вартамян, Оптика и спектроскопия, **6**, 172, 1959.

REVERSIBLE BLEACHING OF SOLID LAYERS OF TRIPHENYLMETHANE DYES IN HYDRAZINE VAPORS

A. T. Vartanyan (Leningrad)

S u m m a r y

The reversible bleaching of solid layers of di- and triphenylmethane dyes in anhydrous hydrazine vapors has been investigated. The absorption spectra of the colorless products have been shown to coincide with those for solid layers of leucobases of the corresponding dyes. In contrast with the true leucobases the colorless products are unstable intermolecular compounds (quasileucobases), that revert to the dye on removal of the hydrazine vapors, especially on slight heating of the specimen in vacuum or its exposure to air.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОПЫТА НА ПЕРЕХОД БИНАРНОЙ
РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СМЕСИ ЧЕРЕЗ КРИТИЧЕСКУЮ
ОБЛАСТЬ

Б. А. Смирнов

Наблюдения процесса перехода системы через критическую область проводились почти всеми исследователями критической области системы жидкость — пар и касались преимущественно таких вопросов, как пропадание и появление мениска при разных значениях средней плотности $\bar{\rho}$, близких к критической, распределение градиентов плотности выше температуры исчезновения мениска, опалесценция, окрашивание среды, характер изменения ряда параметров и т. д. Описания подобных наблюдений для бинарных расслаивающихся систем почти совершенно отсутствуют, если не считать сделанных в [1] замечаний общего характера относительно температурных границ опалесценции и выделения мениска при охлаждении. В работах ряда авторов имелись указания на некоторые явления, как опалесценция, побурение среды, выделение мениска и т. д., и их аналогично подобными явлениями в системе жидкость — пар. Общий вид уравнения состояния, предложенный Ван-дер-Ваальсом [2] для обеих систем, также говорил в пользу этого предположения. Поэтому в дальнейшем все исследования по критическому состоянию велись для обеих систем сразу см., например, [3]).

Однако наблюдения этих явлений не служили главной темой исследования, а потому носили случайный, иллюстративный характер. В то же время именно визуальные наблюдения послужили источником целого ряда некорректных выводов о характере перехода системы через критическую область и о состоянии вещества в ней. Несмотря на большое количество работ, посвященных критическому состоянию, имеющиеся опытные данные часто противоречивы, что связано с исключительной трудностью проведения эксперимента и с большой зависимостью получаемых данных от условий опыта.

В особенности это касается системы жидкость — пар из-за высоких значений критических давлений и температур. Так, например, фотографии [4], снятые в этане в интервале $T_{кр} - 0,1^\circ < T < T_{кр} + 0,1$, мало могут указать, кроме факта присутствия мениска. Кроме того, эффекты, связанные с деформацией мениска и гомогенизацией раствора вблизи $T_{кр}$, в этих системах трудно наблюдаемы, так как, во-первых, жидкость — пар даже в непосредственной близости от $T_{кр}$ еще сильно различаются своими плотностями, и, во-вторых, эти явления могут быть искажены влиянием гравитации из-за бесконечно большого значения сжимаемости в $T_{кр}$. Для критической области растворимости бинарных растворов эти трудности отпадают.

Целью настоящей работы является: а) попытаться воспроизвести на одной установке и одном объекте все основные явления, связанные с переходом системы через критическую область, что дало бы возможность их объяснить и тем самым устранить имеющиеся противоречия; б) изучить влияние условий опыта (тепловой режим, перемешивание и т. д.) на критические явления и выяснить истинный характер перехода, что существенно облегчило бы создание качественной теории критических явлений. 13

связи с этим были поставлены опыты по визуальному изучению критической области с фотографированием отдельных стадий явления [4]. В дальнейшем эти опыты были повторены с применением микрофотосъемки с увеличением в $20 \div 40$ раз.

Экспериментальная часть

Объектом исследования была выбрана система $\text{CH}_3\text{OH} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ с верхней критической температурой растворения при критической концентрации на установках, описанной ранее [6]. Температура измерялась медь-константановой термопарой с точностью 10^{-2}° . В опытах с перемешиванием последнее осуществлялось двумя мешалками, расположенными в кювете друг против друга и перемещавшихся вручную. Общая их площадь $\sim 12 \text{ см}^2$, что составляет половину площади поперечного сечения кюветы. Перемешивание производилось перед каждым наблюдением, а также в промежутках между ними. Для выяснения влияния размешивания на критические явления в опытах без перемешивания ряд наблюдений был проведен на тех же тепловых режимах, что и в опытах с размешиванием, в том числе с термостатированием точки.

Оговорим, что будет пониматься под термином «термостатирование». Вообще, под этим понимается поддержание постоянной температуры в течение опыта. Наилучшим считается применение циркуляционного термостата типа Гепплера, дающего на выносных банях $\Delta T \sim \pm 0,005^\circ$. Однако эта ΔT относится не к абсолютному максимальному значению разности температур в двух точках, а к среднему значению температуры в термостате. Колебания же температуры термостатной жидкости составляют $\pm 0,02^\circ$, что определяется тепловой инерцией приемно-регулирующей части, производящей включение-выключение нагревателя; время между двумя последовательными включениями порядка минуты (см. проспект фирмы). Применение такого метода вблизи от $T_{\text{кр}}$ по нашим наблюдениям в отсутствие размешивания приводит к постепенной потере системой однородности, по-видимому, по той причине, что в среду пускаются температурные волны с $\Delta T_{\text{макс}} \sim 0,04^\circ$. Кроме того, подобный метод не позволяет подойти к $T_{\text{кр}}$ ближе чем на величину амплитуды колебания $0,02^\circ$ из-за возможности перейти ее в отдельных частях системы.

Нам был принят другой метод термостатирования, при котором температура кюветы могла изменяться только в одну сторону. Для этого был изучен тепловой режим термостата и подобраны соответствующие значения напряжения нагревателя, при котором свободно удавалось получить изменения температуры в кювете $\Delta T < 0,01^\circ/\text{мин}$. Если учесть, что при изменении температуры термостата в критической области этилена на $0,5^\circ$ тепловое равновесие ($\Delta T < 0,01^\circ$) устанавливается за 5 мин. [7], то можно считать, что для нашей кюветы $\text{град } T$ не превышает $0,001^\circ/\text{см}$, считая от середины, что на порядок меньше градиентов при использовании термостата Гепплера.

В дальнейшем термин «система термодинамически равновесна» будет применяться к системе, термостатированной вышеописанным способом.

Наблюдения велись по упрощенной теллер-схеме с применением освещения ртутной лампой, так как при помощи ее легче наблюдать опалесцирующие объекты. Наблюдения и фотографирование проводились как в прямом, так и в рассеянном свете (под углом $\sim 30^\circ$ к прямому свету) камерой «Восток» с тройным растяжением, а также при помощи длиннофокусного микроскопа и микрофотонасадки «Цейсс» на пленку чувствительностью ~ 700 ед. ГОСТ. Для получения резкого изображения применялась диафрагма диаметром 5 мм и включалось дополнительное освещение кинолампой мощностью 900 Вт; экспозиция составляла 0,04—0,02 сек. Кинолампа включалась на время не более 10 сек. во избежание прогрева системы, наблюдавшегося при более длительном освещении, несмотря на применение водяного фильтра толщиной 7 см.

Переход системы из двухфазного состояния в однофазное. а. С перемешиванием. Обе фазы сохраняют полную однородность до $T \sim T_{\text{кр}} - 0,2^\circ$. При этой температуре начинает наблюдаться равномерное по объему изменение окраски среды — опалесценция, а вокруг мениска образуется слабое серовато-белое облачко в виде линзы, которое в рассеянном свете сильно опалесцирует. С повышением температуры линзы становятся все более отчетливыми и плотными (рис. 1, а, б). Под микроскопом линза представляется непрозрачной массой эмульсионного строения (рис. 1, в): на фоне этой массы видны капельки диаметром 0,01—0,05 мм, которые чрезвычайно медленно оседают (скорость $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см/сек}$). Однако общее их количество за время наблюдения, по-видимому, не меняется.

При приближении к $T_{\text{кр}}$ мениск, находившийся в начале опыта примерно на $1/3$ высоты, поднимается до середины системы, интенсивность опалесценции возрастает и достигает максимума при $T_{\text{кр}}$. При этой температуре

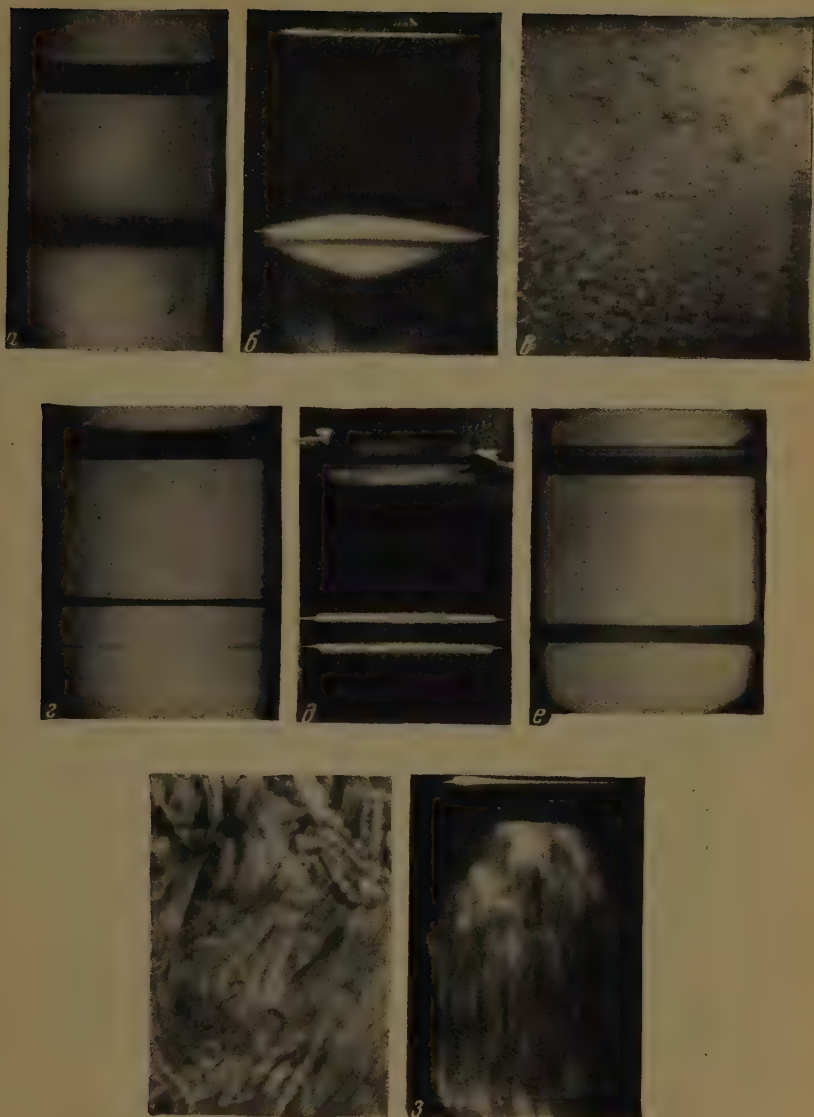


Рис. 1. а, б — линза в проходящем и рассеянном свете; в — участок линзы (35×); — градиентная структура при $T < T_{\text{кр}}$; д, е — слой в рассеянном и проходящем свете; ж — сшивки (25×); з — начало расслаивания; мощные потоки (рассеянный свет)

(Рис. 1 и 5 составляет 0,9 и рис. 4 и 7 — 0,8 от оригиналов).

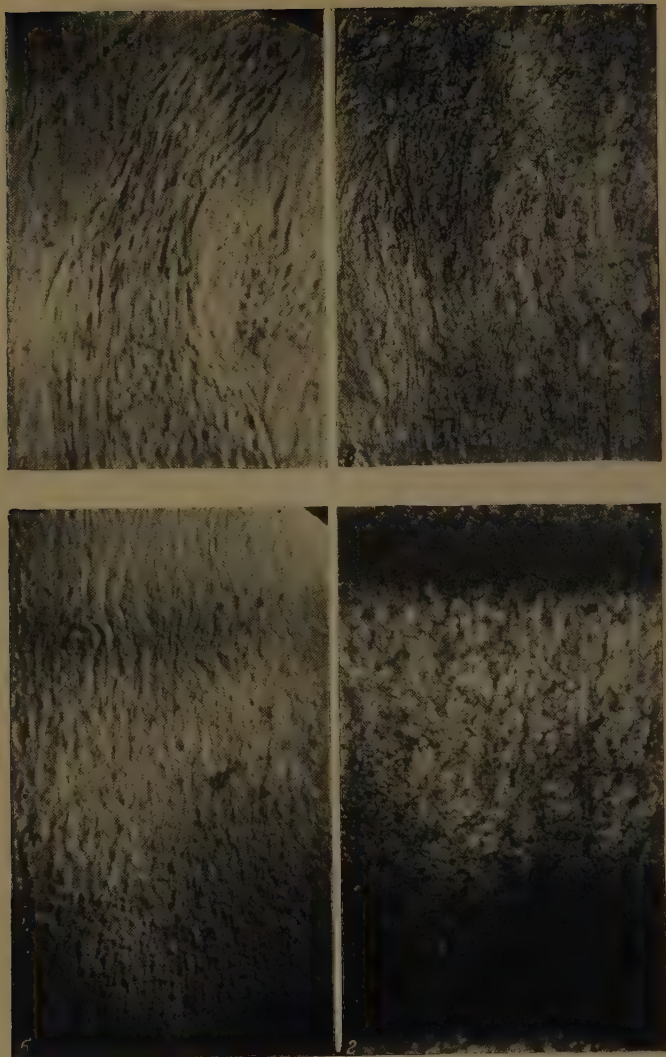
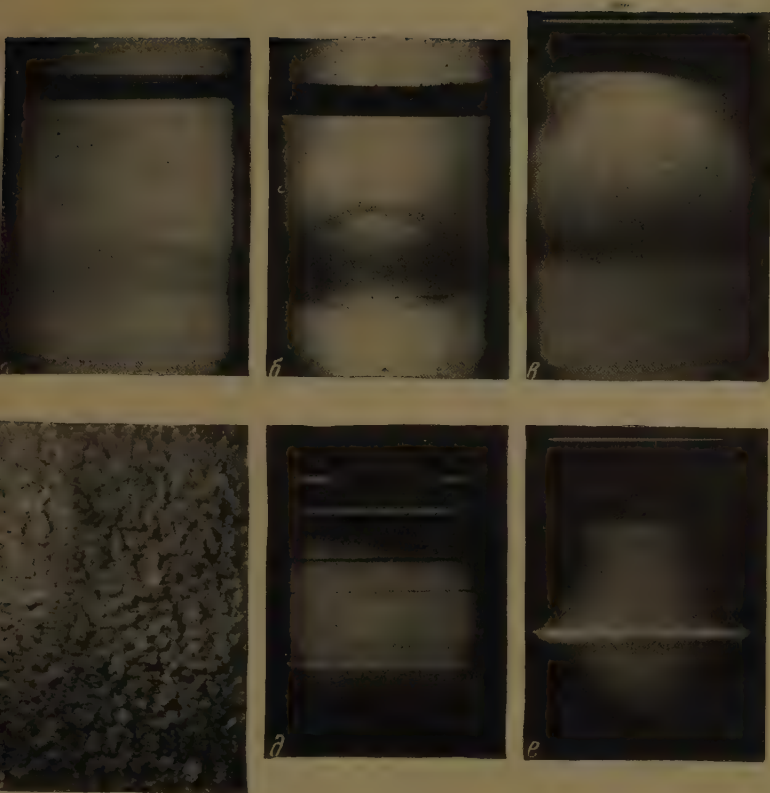


Рис. 4. *а* — головная часть струи; интеевидность структуры потоков (25×); *б* — распад интеевидных капель на сферические (30×); *в* — губчатая масса с мелкими струйками (26×); *г* — конец расслаивания (25×) — в середине губчатая, еще не рассосавшаяся масса, далее — выделившиеся в капельном состоянии фазы, сверху и снизу — просветы гомогенных фаз



а, б (прох. свет); в (рассеянный свет) — последовательные стадии явления расслаивания на неоднородностях; г — губчатая капельная система ($25\times$); д — радиальная структура при $T > T_{кр}$ (рассеянный свет); е — явление расслаивания (капельная система) при малом времени выдержки выше $T_{кр}$ (рассеянный свет)

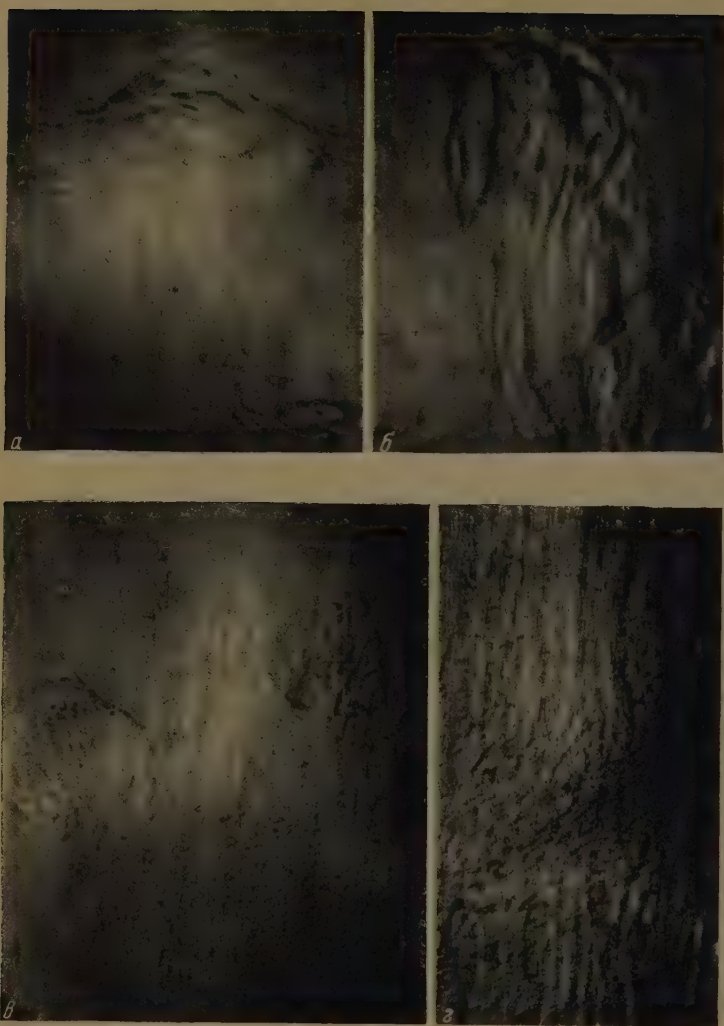


Рис. 7. а, б, в — эволюция грибовидных образований и развитие нитевидной структуры (35 \times); г — столкновение двух потоков (30 \times)

после непродолжительного размешивания вместо пенной массы, образующейся при $T \ll T_{кр}$, появляются многочисленные свили, которые при дальнейшем размешивании исчезают и среда приобретает плотную коричневую окраску без каких-либо неоднородностей. При дальнейшем нагревании опалесценция спадает и для $T > T_{кр} + 0,2^\circ$ перестает наблюдаться.

Эти наблюдения были повторены неоднократно и обнаружили хорошую воспроизводимость. Термостатирование точки в течение 15–30 мин. или медленное нагревание ~ 2 град/час вдали от $T_{кр}$ с постепенным уменьшением до $0,1$ – $0,2$ град/час в области $T_{кр} \pm 1^\circ$ дают одинаковый результат и не влияют на температурные границы и характер наблюдаемых эффектов.

б. Без перемешивания режим нагревания 2 град/час вдали от $T_{кр}$ с постепенным уменьшением до $0,1 \div 0,2$ град/час в области $T_{кр} \pm 1^\circ$, как в опытах с перемешиванием.

Система начинает терять однородность с $\sim 25^\circ$, появляются первые признаки слоистой градиентной структуры со слабо выраженными переходными областями. Мениск как бы раздваивается и по обе стороны от него образуются два слоя толщиной ~ 1 мм с градиентами внутри. С возрастанием температуры слоистость и резкость переходных областей увеличиваются и в области $T = T_{кр} - 1^\circ$ они имеют вид, показанный на рис. 1, г.

В микроскоп слой представляется прозрачной однородной средой, ограниченной сверху и снизу узкими непрозрачными полосами раздела с размытыми очертаниями. В некоторых случаях толщина границы раздела составляет десятки доли мм.

Сразу после $T_{кр}$ мениск распадается на два, и обе границы примерно в течение часа начинают постепенно удаляться друг от друга, образуя слой толщиной $3 \div 5$ мм (рис. 1, д), однако и после этого слой увеличивается, но уже крайне медленно. В микроскоп видно, как при $T = T_{кр}$ мениск распадается на два и обе образовавшиеся поверхности быстро перемещаются до границ градиентной области, всегда имеющейся вокруг мениска в отсутствие размешивания. Пространство между ними, вначале прозрачное, начинает изменять окраску на коричневую (проходящий свет), распространяясь от обеих поверхностей навстречу друг другу (рис. 2). После этого в микроскоп слой представляется непрозрачной полосой, довольно четко ограниченной сверху и снизу от остальной среды. Невооруженному глазу в проходящем свете (параллельный пучок от коллиматора) слой представляется слабо пропускающей свет полоской (рис. 1, е). Теневая картина обнаруживает два блика от этого слоя, отклоненные кверху и влева на прямую, расположенной под малым углом к направлению пучка лучей. Каждый блик представляет собой характерную интерференционную картину с резкой головной линией, пространственно локализованную. Факт наличия головной линии и четкость интерференционной картины указывают на то, что обе поверхности имеют резко выраженный характер. Аналогичные интерференционные картины, но гораздо более размытые, удавалось получить и от слоистой структуры.

По внешнему виду слой напоминает очень вязкую, маслянистую, прочную жидкость. Даже при проталкивании сквозь него мешалки с достаточной скоростью он не разрушается. В одном из опытов через 10 час. после образования слоя жидкость была доведена до кипения (около 58°) и кипела в течение часа, однако пузырьки пара, проскакивавшие сквозь него, так и не смогли его разрушить.

Резкое охлаждение (прикладывание льда) одной из сторон кюветы за-

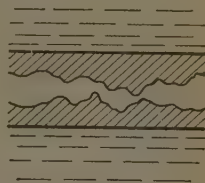


Рис. 2. Распространение окраски в слое в момент его образования

метно искривляло резкие переходные зоны слоистых структур (рис. 3) и совершенно не влияло на форму границ слоя.

При разрушении слоя перемешиванием при $T > T_{кр}$ жидкость сильно буреет, возникают многочисленные свили, изучение которых при 40-кратном увеличении не позволило обнаружить в них никакой микро-структуры (рис. 1, ж). Затем свили рассасываются, и примерно через 5 мин. жидкость становится вполне однородной. Слой пропадает примерно через 10 час. при $T = T_{кр} + 7^\circ$ и сохраняется в течение 2,5 суток при $T = T_{кр} + 1,5^\circ$.

Выделение фаз при охлаждении. а. С перемешиванием. При охлаждении однородной системы, нагретой выше $T_{кр}$, выделение мениска происходит при $T_{кр}$, если термостатирование велось не менее 0,5 часа или если режим охлаждения не более нескольких сотых град/час. При больших режимах температура выделения мениска $T_{в}$ меньше $T_{кр}$, независимо от степени интенсивности применяемого размешивания. Если температура, до которой первоначально была нагрета жидкость $T_{п} > T_{кр} + 1^\circ$, то при таких режимах $T_{в} \simeq T_{кр} - 1^\circ$ и не зависит от $T_{п}$. Если $T_{кр} < T_{п} < T_{кр} + 1^\circ$, то $T_{в}$ лежит соответственно ближе к $T_{кр}$.

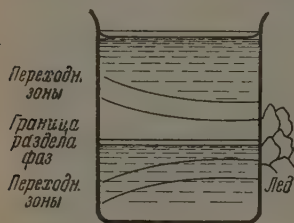


Рис. 3

При $T \simeq T_{кр} + 0,2^\circ$ появляется слабый коричневый фон, однако жидкость еще сохраняет однородность. При приближении к $T_{кр}$ интенсивность опалесценции быстро растет; в проходящем свете среда принимает густую коричневую окраску. Прозрачность системы сохраняется вплоть до $T_{кр}$. При $T = T_{кр}$ среда начинает терять прозрачность. В системе возникает коричневый туман, состоящий из мельчайших капель, едва различимых и при 40-кратном увеличении (диаметр капель $\sim 2 \mu$ и менее). Среда продолжает сильно опалесцировать. В некоторый момент времени капли приходят в движение: одни — вверх, другие — вниз, при этом они частично сливаются, укрупняясь таким образом, частично слипаются и движутся вместе, давая начало образованию струй. Увеличение размеров капель приводит к еще большей потере прозрачности и к изменению окраски среды. Туман приобретает сероватый оттенок, внутри него становятся видны более темные струйки, состоящие из капель, форма которых, вначале удлинённая, переходит при дальнейшем укрупнении в нитевидную. Головная часть струй имеет грибовидную форму или, реже, капельную. Туман густеет, струи становятся мощными (рис. 1, з) и в головной части приобретают заостренную форму (рис. 4, а); нитевидность структуры среды становится еще более отчетливой; скорость движения струй порядка $0,05 \div 0,1 \text{ см/сек}$. Затем струи распадаются на более мелкие, туман становится очень плотным, серым, непрозрачным; нитевидность среды исчезает благодаря распаду нитей на отдельные капли правильной формы (рис. 4, б); диаметр капель порядка $0,005 \text{ см}$ и менее. В результате образуется сплошная губчатая масса, находящаяся в непрерывном беспорядочном движении, прорезаемая небольшими струйками, которые тут же распадаются (рис. 4, в); по обеим сторонам ее сверху и снизу образуется серовато-белая пенящаяся масса, которая, стягиваясь к центру (рис. 4, г), исчезает, оставляя мениск.

Эти наблюдения проводились как при термостатировании, так и на режимах, при которых $T_{в}$ становится меньше $T_{кр}$. При термостатировании $T_{кр}$ весь процесс, начиная от потери системой прозрачности и кончая выделением мениска, происходит за время не менее 45 мин. На режимах охлаждения это время уменьшается — чем дальше температура выделения мениска от $T_{кр}$, тем быстрее протекает весь процесс. Однако характер и последовательность наблюдаемых явлений сохраняются. На всех иссле-

ованных режимах охлаждения первые следы побурения (опалесценции) обнаружены при $T_{кр}$. Кроме того, в случае термостатирования возникновение опалесценции, потеря прозрачности и т. д. происходят равномерно по всему объему, тогда как при наблюдении на режимах эта равномерность не имеет места — возникновение первых следов тумана может начаться в каком-то одном месте, распространяясь затем на весь объем. Рис. 1, з, полученный на режиме охлаждения порядка 0,1 град/час, относится к такому случаю.

б. Без размешивания. Применялся режим охлаждения, как в опытах размешиванием.

При охлаждении раствора, нагретого выше $T_{кр}$ при наличии в нем слоя или какой-то слоистой неоднородности, облако возникает из него характерными чередованиями более или менее плотных слоев, сильно опалесцирующих (рис. 5, а). Внутри каждого слоя появляются струйки, движущиеся вверх — вниз, как в опытах с размешиванием (рис. 5, б); облако достигает границ, густеет (рис. 5, в), струи пропадают, образуется сероватобелая капельная система с диаметром капель $\sim 0,01$ см (рис. 5, г), которая оседает к центру. При этом иногда образуется несколько менисков, и вначале трудно отличить главный от паразитных, которые затем рассасываются. При наличии слоя граничные поверхности его всегда дают два мениска, один из которых становится основным.

Если раствор, нагретый выше $T_{кр}$, размешать, не доводя до полной однородности, или выдержать длительное время без размешивания при температуре несколько выше $T_{кр}$ и затем медленно охлаждать, то при приближении к $T_{кр}$ система приобретает слоистую структуру (рис. 5, д). Тогда каждая из этих градиентных линий (граница раздела между отдельными слоями) служит местом начала конденсации — образования облака, которое протекает совершенно аналогично только что описанному.

Описанная выше картина выделения мениска существенно зависит от скорости предварительного нагревания системы до некоторой температуры $T_1 > T_{кр}$, времени выдержки ее при этой температуре и скорости последующего охлаждения до T_v (при обнаружении первых следов зарождения фаз дальнейшее охлаждение сразу прекращалось).

С увеличением скорости нагревания и уменьшением времени выдержки струи становятся менее выраженными и распадаются, образуя капельную систему раньше, чем само облако достигнет границ (рис. 5, е). Одновременно с образованием струй идет независимый процесс образования капель правильной формы, причем с увеличением скорости изменения температуры последний процесс начинает превалировать над первым. При дальнейшем ускорении процесса капельное облако перестает достигать границ; наконец, если охлаждение начать сразу после образования слоя, то капельная система локализуется в нем, не выходя за его пределы.

Переход гомогенного раствора в двухфазную область при наличии температурных градиентов, в особенности вертикальных (порядка нескольких десятых град/см), и скорости охлаждения порядка нескольких град/час. Побурение среды идет наиболее интенсивно по краям кюветы и в особенности у дна. В некоторый момент по всему объему начинают появляться отдельные грибовидные сгустки (рис. 6, а). Размеры шляпки такого «гриба» ~ 1 мм. Число их невелико, максимум 1—2 в поле зрения микроскопа. Границы капель слабо выражены и все время колеблются, в особенности в головной части, обращенной в сторону движения (рис. 7, а). У дна образуется сильно опалесцирующая тонкая пленка, которая медленно поднимается. Отдельные части ее вспучиваются аналогичными грибовидными образованиями (рис. 6, б). Со временем число и размеры капель возрастают, появляются грибовидные образования, составленные из нескольких нитевидных капель с общей шляп-

кой (рис. 7, б); число нитей в ножке такого образования увеличивается, границы шляпки делаются более отчетливыми, поверхность из гладкой становится бугорчатой и сама шляпка теснее заворачивается на ножку «гриба»; среда приобретает слабо выраженную нитевидную структуру (рис. 7, в). Скорость движения жидкости, в том числе и грибовидных капель, порядка $10^{-2} - 10^{-3}$ см/сек.

Постепенно среда теряет прозрачность; наблюдается движение отдельных стустков, состоящих из нитевидных капель, сильно закрученных — появляются мощные потоки, состоящие из нитевидных капель (рис. 7, г), имеющие в головной части капельную структуру. Нитевидные капли обнаруживают тенденцию к поперечному дроблению. Скорость движения потоков достигает $\sim 10^{-1}$ см/сек. Одновременно по всему объему идет интенсивное каплеобразование, однако их размеры и форма отличны от вышеописанных — крупные капли имеют вытянутую форму толщиной $\sim 0,05$ мм и длиной $\sim 1 \div 2$ мм, иногда с небольшим утолщением на конце, обращенном в сторону движения. Форма мелких капель приближается к шаровой.

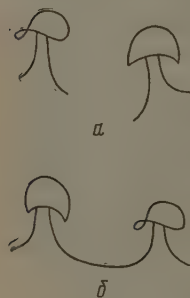


Рис. 6

Туман густеет, струи распадаются, образуется дисперсная капельная система, пронизываемая во всех направлениях потоками этих капель. Туман начинает оседать к центру, где и образуется мениск. В этом случае размеры нитевидных капель и капель конечной дисперсной системы больше, чем в системе, в которой температурные градиенты отсутствуют, как можно видеть из приведенных фотографий.

Для контроля подобные наблюдения были проведены в тех же условиях на системе $\text{CH}_3\text{OH} - n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и обнаружили полное совпадение с явлениями, полученными на системе $\text{CH}_3\text{OH} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$.

Выводы

1. Проведено изучение характера перехода бинарной расслабляющейся смеси $\text{CH}_3\text{OH} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ через критическую область растворения в зависимости от условий опыта (тепловой режим, перемешивание и т.д.).

2. Принят метод термостатирования, при котором температура меняется только в одну сторону, что дает возможность поддерживать $\text{grad } T < 0,001 \text{ град/см}$, и на порядок меньше градиентов при использовании циркуляционных термостатов.

3. Проведено фотографирование последовательных стадий явления перехода системы из двухфазного состояния в однофазное и из однофазного в двухфазное с перемешиванием и без него, а также переход в двухфазную область при наличии сильных $\text{grad } T$.

4. Обнаружен ряд новых явлений, характеризующих переход: градиентная структура, образование слоя в месте исчезновения мениска (переход в однофазное состояние без размешивания), нитевидная структура среды при переходе в двухфазное состояние вне зависимости от условий опыта, отсутствие микроструктуры свилей.

Академия наук СССР
Институт нефтехимического синтеза

Поступила
3.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Rothmund, Z. phys. Chem., 26, 433, 1898.
2. И. Л. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. I и II, ОНТИ, М., 1936.
3. O. K. Rice, J. Phys. Colloid. Chem., 54, 9, 1950.
4. Б. А. Смирнов. Дис. МГУ, 1952.

- O. Maass, S. Masson, S. Naldrett, Canad. J. Res., B 18, 103, 1940.
Б. А. Смирнов, А. А. Предводителев, Ж. физ. химии, 28, 906, 1954.
O. Maass, A. L. Geddes, Philos. Trans. Roy. Soc., London, 236A, 303, 1937
-

EFFECT OF EXPERIMENTAL CONDITIONS ON THE TRANSITION
OF A LIMITEDLY MISCIBLE BINARY MIXTURE THROUGH
THE CRITICAL REGION.†

B. A. Smirnov (Moscow)

S u m m a r y

The nature of the transition of a partially miscible binary $\text{CH}_3\text{OH}-n-\text{C}_6\text{H}_5$ mixture through the critical solution region has been investigated in respect of the experimental conditions (thermal conditions, stirring, etc.). Photomicrographs of 20–40 \times magnification have been made of individual stages of the process and a detailed description has been made of the stages.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ H_2 , O_2 И ГРЕМУЧЕГО ГАЗА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*

К. И. Розенталь и В. И. Веселовский

В работах нашей лаборатории [1—3] было показано, что окислительные и восстановительные компоненты (радикалы гидроксила, атомы водорода, молекулы O_2 , H_2 , H_2O_2), появившиеся в растворе в результате радиолиза воды под действием радиоактивных излучений, воздействуют на электрод и возбуждают на нем электрохимический процесс, соответствующий электрохимическим параметрам компонентов радиолиза. При этом потенциал электрода может принимать любое значение между потенциалом водородного и кислородного электрода в зависимости от свойств металла электрода, от взаимодействия его с продуктами радиолиза, способности адсорбировать их и скорости ионизации на нем данного вещества. В связи с этим изучение кинетики электрохимического взаимодействия водорода с кислородом на металлических электродах в растворах электролитов приобретает дополнительный интерес.

На основании работ, посвященных этому вопросу [4—10], можно сделать вывод, что каталитическое воздействие на «горение» гремучего газа в растворах электролитов обуславливается электрохимическими свойствами катализатора и зависит от потенциала электрода.

Нами при исследовании электрохимического окисления и восстановления газовых смесей H_2 и O_2 на платиновом электроде в растворах электролитов методом анодной полярографии [11] было найдено, что эффективность процесса в большой степени зависит от потенциала электрода, прироста аниона и рН раствора.

Для более детального изучения механизма и кинетики указанной реакции в настоящей работе был использован метод, позволяющий в широком интервале потенциалов, задаваемых поляризацией Рт-электрода (0—1,6 в), непосредственно измерять истинную скорость процесса (окисления водорода и восстановления кислорода) по расходу H_2 и O_2 (в $см^3/час$) параллельно с вычислением скорости процесса по величинам тока восстановления и окисления.

Экспериментальная часть

Методика. Опыты производились в приборе, схематически изображенном на рис. 1. В центральной части его 1, объемом 80 $см^3$, помещался испытуемый электрод, в боковых ответвлениях находились вспомогательный Рт-электрод и электрод сравнения 3. В качестве последнего использовалась Рд-жесть, насыщенная водородом в том же растворе.

Испытуемым электродом служила гладкая Рт-сетка видимой поверхности 100 $см^2$, свернутая вокруг стеклянной трубки, в верхней части которой был впаив постоянный магнит. Вращение электрода осуществлялось электромагнитным полем. Скорость вращения, регулируемая напряжением, подаваемым на мотор, вращающий электромагнит, была равна 700 об./мин. Опыты проводились при 20°.

Перед опытом испытуемый электрод травился в горячей царской водке, тщательно промывался в бидистиллированной воде и вставлялся в прибор, заполненный электролитом (50 $см^3$). Последний в течение 2—3 час. насыщался соответствующей смесью

* В работе принимал участие Г. А. Петров.

газов ($H_2 : N_2 = 2 : 1$; $O_2 : N_2 = 1 : 2$ или $H_2 : O_2 = 2 : 1$) при атмосферном давлении*.

Затем при помощи поляризации устанавливался требуемый потенциал электрода, и когда ток, поддерживающий этот потенциал, сравнительно мало изменялся во времени, начинались измерения. Определялся объем газа, вступившего в реакцию при данном потенциале за заданное время (30 мин. или 1 час) по разности высот столба жидкости в бюретке D ($h=15$ см, $d=0,4$ см) при открытом кране $Б$ до и после начала измерений. Герметичность сосуда 1 контролировалась. После каждого измерения раствор снова насыщался соответствующей смесью газа и опыт производился указанным способом. Результаты измерений воспроизводились с точностью до 4–7%. В работе были сняты зависимости скорости электрохимических реакций ω (см³/час) от потенциала за первый час протекания реакции (исключая отдельные опыты) для гремучего газа, окисления H_2 и восстановления O_2 в отдельности при давлениях, равных давлению их в гремучем газе. Скорости, измеренные по токам поляризации, также выражены в количестве израсходованного газа в см³/час. Для удобства расчета указаны скорости, отнесенные ко всей поверхности испытуемого электрода — 100 см².

В опытах с гремучим газом с целью упрощения методики нами не проводился газовый анализ на содержание H_2 и O_2 в смеси, остающейся в реакционном сосуде после окончания измерений. Однако, как будет показано ниже, этот недостаток методики не отразился на основных выводах, полученных в данной работе, благодаря наличию независимых измерений скорости процесса по величинам токов поляризации, наряду с измерениями ее по расходу газа в известной области потенциалов.

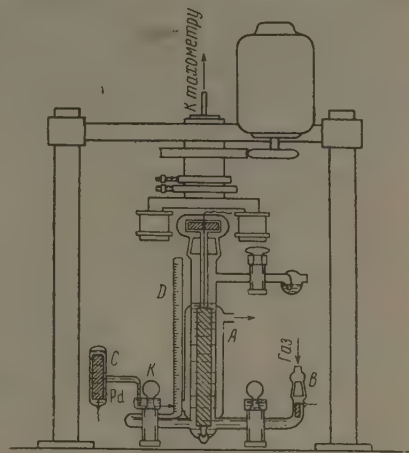


Рис. 1. Прибор для измерения скорости реакции по расходу газа

Обсуждение результатов

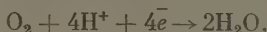
Электрохимическое окисление водорода. На рис. 2 представлена зависимость $\omega_{H_2} - \varphi$ (кривая 1), измеренная по расходу H_2 и вычисленная по току, снятая после предварительной анодно-катодной (0–0,8 в) активации электрода. Верхний участок соответствует скорости процесса, измеренной за 1-й час времени, нижний участок — скорости, установившейся через 2–3 часа после начала измерений.

В области предельной скорости (0,15–0,8 в), где все количество электричества расходуется практически на процесс ионизации H_2 , скорость равна ~ 1 см³/час, что соответствует 22 μ а/см². Начиная с 0,85 в, с ростом потенциала происходит уменьшение скорости, вызванное, как известно, электрохимической адсорбцией кислорода на Pt при этих потенциалах. Однако в этом случае торможение процесса, особенно за первый час протекания реакции (верхний участок), значительно меньше, чем то, которое наблюдалось полярографическим методом [11–12]. Только через 2–3 часа после начала реакции скорость ее в этой области падает до 10% от максимальной величины (нижний участок). Причем нами было замечено, что скорости реакции, измеренные по расходу газа в начальный период времени (нижний участок), всегда на 10–20% больше соответствующих скоростей, вычисленных по току. Это явление, которое трудно пока объяснить, наблюдается также в растворах 1 N $HClO_4$ и 1 N КОН.

Электрохимическое восстановление кислорода. Как видно из рис. 2, зависимость $\omega_{O_2} - \varphi$ (кривые 2 и 2') практически не отличается от соответствующей зависимости, снятой поляро-

* Смесь газов и растворы электролитов (1 N H_2SO_4 , 1 N $HClO_4$ и 1 N КОН) приготавливались так же, как описано в работе [11].

графическим методом [11]. Предельная скорость (0,1—0,45 ϵ), измеренная по расходу O_2 , равна 0,95 $\text{см}^3/\text{час}$, а вычисленная по току ($42 \mu\text{а}/\text{см}^2$) — близка к опытной при условии, что продуктом восстановления O_2 является вода:



Полученный результат не противоречит литературным данным [13—15], так как известно, что электрохимическое восстановление O_2 на Pt-электроде индуцирует электровосстановление промежуточного продукта

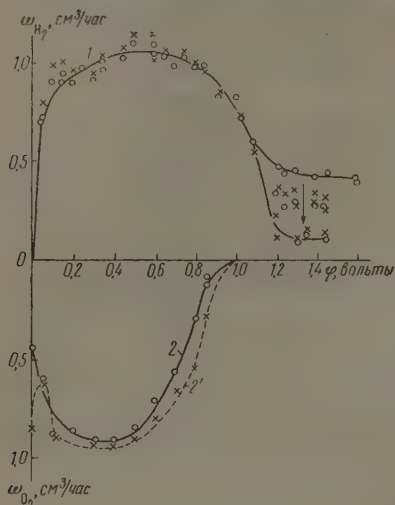


Рис. 2

Рис. 2. 1 N H_2SO_4 . Зависимость скорости реакций окисления H_2 (кривая 1, верхняя — за 1-й час, кривая 1, нижняя — через 2—3 часа после начала измерений) и восстановления O_2 (кривые 2, 2') от потенциала: \circ — \circ — \circ измерения по расходу газа, \times — \times — \times —по току

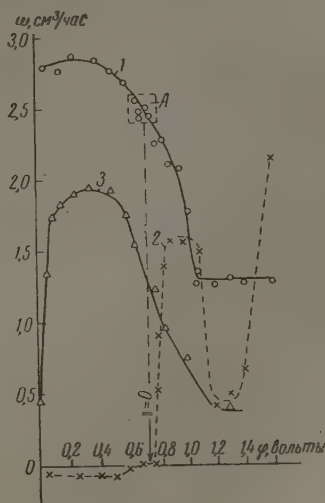


Рис. 3

Рис. 3. 1 N H_2SO_4 . Зависимость скорости реакции гремучего газа от потенциала: 1 — измерения по расходу газа, 2 — по току, 3 — зависимость $\omega_{H_2} + \omega_{O_2}$ от потенциала

реакции H_2O_2 до воды при потенциалах, при которых она обычно не восстанавливается. В интервале потенциалов 0—0,1 ϵ имеет место резкое снижение скорости процесса, связанное, по-видимому, с покрытием поверхности Pt-адсорбированным водородом.

Электрохимическая реакция гремучего газа. На рис. 3 изображена зависимость скорости взаимодействия $2H_2 + O_2$ от потенциала, измеренная по расходу газовой смеси (кривая 1) и вычисленная по току * (кривая 2). Резкое различие этих кривых указывает на то, что в данном случае величина поляризующего тока не соответствует истинной скорости изучаемого процесса почти во всем исследованном интервале потенциалов.

Как показали наши опыты, стационарный потенциал Pt-электрода в растворе 1 N H_2SO_4 , насыщенном гремучим газом, принимает значения, колеблющиеся в пределах 0,65—0,78 ϵ (кривая 2, $i = 0$). Истинная скорость процесса, измеренная при стационарном потенциале (без внешней поляризации), равна $\sim 2,5 \text{ см}^3/\text{час}$ (кривая 1, участок А). Это означает,

* Расчет проводился при условии, что все количество электричества при положительном токе расходуется на ионизацию H_2 , при отрицательном — на восстановление O_2 до H_2O .

что электрохимическая реакция гремучего газа (одновременное окисление H_2 и восстановление O_2) протекает без наложения поляризующего тока со скоростью, близкой к предельной ($2,75 \text{ см}^3/\text{час}$). Таким образом, в этом случае, величина скорости реакции может являться мерой активности платинового электрода по отношению к изучаемому процессу.

При более высоких анодных потенциалах ($0,8-4,1 \text{ в}$) скорость реакции (кривая 1) уменьшается почти в 2 раза, а затем остается постоянной, не зависящей от потенциала в пределах $1,1-1,5 \text{ в}$.

Если процессы понижения H_2 и восстановления O_2 на Pt-электроде $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ протекают независимо друг от друга, как это было предположено нами в предыдущем сообщении [11], то истинная предельная скорость реакции гремучего газа должна быть равна алгебраической сумме предельных скоростей реакций окисления H_2 и восстановления O_2 , измеренных в отдельности при давлениях, равных парциальным давлениям их в гремучем газе. На рис. 3 зависимость такой суммы (сумма ординат

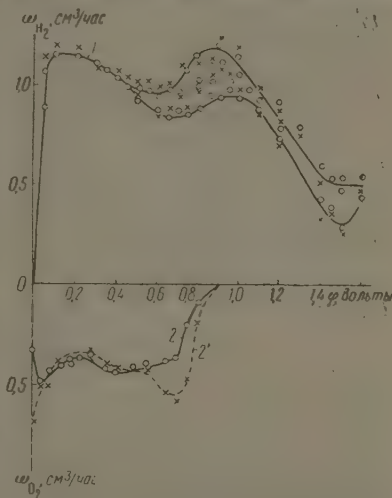


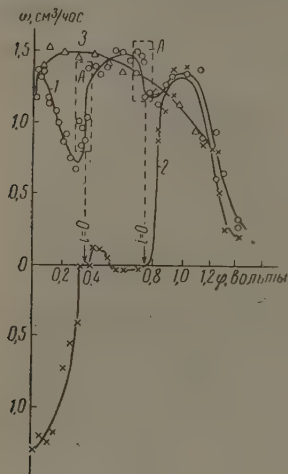
Рис. 4. 1 N HClO_4 . Зависимость скорости реакций окисления H_2 (кривая 1, верхняя — без предварительной поляризации, кривая 1, нижняя — предварительная анодная поляризация при $1,1-1,2 \text{ в}$, 10 мин.) и восстановления O_2 (кривые 2, 2') от потенциала: $\circ-\circ-\circ$ — измерения по расходу газа, $\times-\times-\times$ — по току

кривых 1 и 2 рис. 2) от потенциала выражена кривой 3. Из сравнения кривых 1 и 3 рис. 3 видно, что скорость реакции гремучего газа в интервале потенциалов $0,05-0,7 \text{ в}$ в $\sim 1,5$ раза, а при потенциалах $0,8-1,5 \text{ в}$ в ~ 3 раза больше той скорости, которая должна была быть, если бы оба указанных процесса протекали независимо друг от друга. Таким образом, наличие повышенной скорости «горения» гремучего газа в растворе $H_2\text{SO}_4$ свидетельствует, в отличие от полярографических данных [11], о взаимосвязи этих двух процессов, возникающей, очевидно, под влиянием каталитического действия платины.

Раствор 1 N HClO_4 . Электрохимическое окисление водорода. На рис. 4 скорость реакции ω_{H_2} , как функция потенциала представлена кривой 1. Максимальная скорость понижения водорода в растворе 1 N HClO_4 близка по величине к скорости, измеренной в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, хотя зависимость ее от потенциала несколько другая. По форме кривая 1 напоминает $I-E$ -кривую, снятую полярографическим методом [11], но по расположению максимумов и соотношению скоростей реакции, измеренных при различных потенциалах, она резко отличается от последней. В интервале потенциалов $0,25-0,65 \text{ в}$ наблюдается снижение максимальной скорости на $10-20\%$ и затем снова ее увеличение до первоначальной величины при потенциалах $0,8-1,0 \text{ в}$ (участок а). В этой области скорость реакции зависит от состояния поверхности Pt-электрода. Так, после предварительной анодной поляризации при потенциалах $1,1-1,2 \text{ в}$ в течение $3-10 \text{ мин.}$, вследствие образования на электроде поверхностных кислородных соединений типа $PtO_{адс}$, скорость процесса уменьшается до значений, соответствующих нижнему участку. Еще большее торможение реакции (на $50-75\%$) имеет место при потенциалах

1,2—1,5 в, где, как известно, поверхность электрода покрывается соединениями типа $\text{PtO} [\text{O}]_{\text{адс}}$. Однако оно значительно меньше по сравнению с поляризационными данными [11—12].

Электрохимическое восстановление O_2 . На рис. 4 дана зависимость ω_{O_2} — ϕ , измеренная по расходу газа (кривая 2) и вычисленная по току, если считать, что продуктом реакции является вода (кривая 2'). Как видно из рисунка, предельная скорость реакции в растворе 1 N HClO_4 в два раза меньше соответствующей скорости, измеренной в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (рис. 2). Кривые 2 и 2' рис. 4 практически совпадают



в области потенциалов, отвечающих предельным скоростям (за исключением потенциалов 0,7—0,8 в), т. е. в этом случае не наблюдается стадийного восстановления O_2 сначала до H_2O_2 , а затем до H_2O , как это предполагалось по данным работы [11].

Электрохимическая реакция гремучего газа. Природа аниона раствора существенно влияет на скорость «горения» гремучего газа ω (рис. 3 и 5). Так, кривая зависимости истинной скорости

Рис. 5. 1 N HClO_4 . Зависимость скорости реакции гремучего газа от потенциала: 1 — измерения по расходу газа, 2 — по току, 3 — зависимость $\omega_{\text{H}_2} + \omega_{\text{O}_2}$ от потенциала

процесса от потенциала, снятая в 1 N HClO_4 (рис. 5, кривая 1), в отличие от $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, имеет три максимума при потенциалах 0,05; 0,6 и 1,05 в, соответствующих скорости, в среднем равной $1,4 \text{ см}^3/\text{час}$. Таким образом, максимальная скорость реакции в 1 N HClO_4 почти в два раза меньше, чем в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

Соответственно максимумам на кривой 1 имеются три области потенциалов: 0,07—0,3; 0,6—0,8 и 1,1—1,4 в, при которых наблюдается пассивация Pt-электрода по отношению к исследуемой реакции. По-видимому, наибольшее пассивирующее действие оказывает адсорбция на поверхности электрода анионов ClO_4^- (0,07—0,3 в) и образование высших кислородных соединений платины (1,1—1,4 в), тогда как образование низших кислородных соединений при потенциалах 0,6—0,8 в вызывает незначительное уменьшение скорости реакции.

Стационарный потенциал Pt-электрода в 1 N HClO_4 может иметь различные значения, изменяющиеся в пределах 0,3—0,4 и 0,7—0,8 в (рис. 5, кривая 2, $i = 0$). Первые из них достигаются при условии предварительной катодной поляризации электрода при 0,02—0,05 в в течение 5 мин.

Скорости реакции, отвечающие стационарным потенциалам (кривая 1, участки А), или близки к максимальной (0,7—0,8 в) или колеблются в пределах 0,8—1,4 $\text{см}^3/\text{час}$ (0,3—0,4 в). В противоположность $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, величина максимальной скорости реакции в 1 N HClO_4 не превышает суммы предельных скоростей реакции окисления H_2 и восстановления O_2 , измеренных в отдельности (рис. 5, кривая 3).

Анализ кривых рис. 5 показывает, что механизм реакции гремучего газа определяется потенциалом, при котором она протекает. Действительно, как видно из сравнения кривых 1 и 2, в области потенциалов 0—0,25 в практически все количество электричества расходуется на восстановление O_2 до H_2O , причем это количество в 2,9 раза больше того,

которое пошло бы на восстановление одного O_2 в этих условиях (рис. 4). Это означает, что при потенциалах Pt-электрода, близких к обратимому водородному в $1N HClO_4$, почти полностью подавляется реакция ионизации водорода (при наличии газообразного кислорода) и, наоборот, увеличивается скорость восстановления кислорода, т. е. в присутствии анионов ClO_4^- на поверхности Pt, по-видимому, преимущественно происходит адсорбция O_2 , а не H_2 .

В интервале потенциалов 0,4—0,7 в обе реакции, вероятно, протекают независимо друг от друга, так как в этой области ординаты кривых

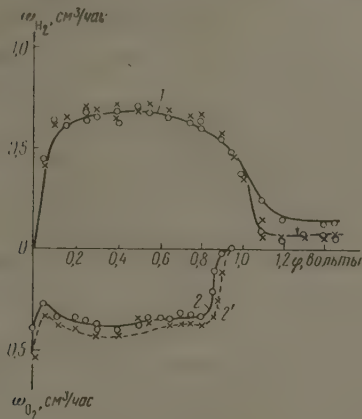


Рис. 6

Рис. 6. $1N KOH$. Зависимость скорости реакций окисления H_2 (кривая 1, верхняя—за 1-й час, кривая 1, нижняя—через 2 часа после начала измерений) и восстановления O_2 (кривые 2, 2') от потенциала: ○—○—○— измерения по расходу газа, ×—×—×— по току

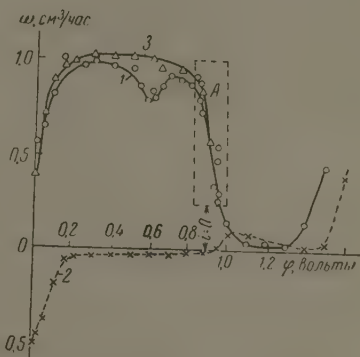


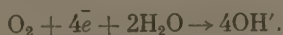
Рис. 7

Рис. 7. $1N KOH$. Зависимость скорости реакции гремучего газа от потенциала: 1 — измерения по расходу газа, 2 — по току, 3 — зависимость $\omega_{H_2} + \omega_{O_2}$ от потенциала.

1 и 3 в первом приближении равны, а скорость процесса, вычисленная по току, близка к нулю. Начиная от 0,9 в и выше, ток расходуется на окисление H_2 (кривые 1 и 2 совпадают в пределах ошибок опыта).

Раствор $1N KOH$. Электрохимическое окисление водорода. В соответствии с поляризационными измерениями [11], перенапряжение процесса ионизации водорода в щелочном растворе больше, чем в кислоте. Наклон кривой 1 рис. 6 в интервале потенциалов 0—0,1 в больше, а предельная скорость реакции (0,1—0,8 в)—в 1,4 раза меньше в растворе $1N KOH$ по сравнению с растворами $1N H_2SO_4$ и $1N HClO_4$ (рис. 2 и 4). Кроме того, в щелочных растворах при высоких анодных потенциалах наблюдается большая пассивация электрода по отношению к изучаемому процессу, чем в кислотах.

Электрохимическое восстановление кислорода. Скорость реакции как функция потенциалов изображена на рис. 6 кривыми 2 и 2', откуда видно, что предельная скорость восстановления O_2 в щелочных растворах в два раза меньше, чем в кислотах. Скорость процесса, вычисленная по току (кривая 2'), близка к измеренной по расходу газа (кривая 2), если считать, что восстановление O_2 идет до образования OH^- -ионов, согласно реакции



Электрохимическая реакция гремучего газа. Как и следовало ожидать, исходя из экспериментальных результатов, полученных при окислении одного H_2 и восстановлении одного O_2 , предельная скорость реакции гремучего газа в щелочных растворах значительно меньше (почти в три раза), чем в кислых (рис. 7, кривая 1). Измеренная по расходу газа, она практически равна сумме скоростей реакции окисления H_2 и восстановления O_2 , протекающих в отдельности (кривая 3, 0—0,95 в, за исключением области 0,5—0,7 в), а вычисленная по току — близка к нулю (кривая 2, 0,2—0,95 в). Это свидетельствует о том, что в щелочных растворах, насыщенных гремучим газом, в указанной области потенциалов реакции окисления H_2 и восстановления O_2 протекают независимо друг от друга.

При стационарных потенциалах 0,83—0,95 в ($i = 0$, участок А) скорость реакции может колебаться в широких пределах, убывая от максимальной 1 $см^3/час$ при 0,86 в до нуля при 1,1—1,4 в. В последнем случае, чтобы получить предельную скорость, необходимо сдвинуть потенциал электрода в катодную сторону поляризацией относительно малыми токами.

Примененная в настоящей работе методика, позволяющая измерять скорость реакций окисления H_2 , восстановления O_2 и взаимодействия H_2 с O_2 на Pt-электроде в растворах электролитов по расходу газа за определенный промежуток времени с учетом количества электричества, которое при этом тратится, дает возможность получить более глубокие сведения о механизме указанных реакций.

Окисление H_2 на Pt-электроде во всех исследуемых растворах в интервале потенциалов 0—0,6 в протекает в основном по механизму ионизации. Однако при более высоких анодных потенциалах (0,8—1,4 в), где имеет место пассивация электрода вследствие образования поверхностных кислородных соединений платины, скорость реакции, в отличие от полярографических данных [11—12], может быть достаточно высокой (в H_2SO_4 и $HClO_4$ составлять $1/2$ — $1/3$ от максимальной величины) и зависит от активности хемосорбированного на Pt кислорода (с течением времени скорость падает). Принимая во внимание уменьшение количества адсорбированного водорода с ростом анодного потенциала [16], трудно себе представить в этой области потенциалов адсорбцию водорода как необходимую стадию его ионизации. Поэтому наиболее вероятно, что в этом случае процесс окисления водорода протекает путем взаимодействия его с хемосорбированным кислородом, как выделенным электрохимически, так и поступившим из газовой фазы (в случае гремучего газа).

Выведенное нами ранее [11] положение о независимости процессов ионизации H_2 и восстановления O_2 в реакции гремучего газа может быть принято с ограничением (KOH , частично $HClO_4$). В ряде случаев наблюдается взаимовлияние этих двух процессов, приводящее либо к увеличению суммарной скорости (H_2SO_4), либо к подавлению реакции ионизации водорода ($HClO_4$).

Полученный экспериментальный материал, как и предполагалось при постановке данной работы, свидетельствует о том, что скорость электрохимической реакции гремучего газа в растворах электролитов существенно зависит от ряда факторов (природы аниона, pH раствора) и особенно от потенциала, при котором находится Pt-электрод. Последнее обстоятельство наиболее ярко проявляется в щелочных растворах. Сдвиг потенциала в катодную сторону относительно малыми токами резко, в несколько раз, увеличивает скорость «горения» гремучего газа. По-видимому, снятие диффузионных ограничений может еще больше увеличить этот эффект.

Выводы

1. Найдены зависимости скорости реакций окисления H_2 , восстановления O_2 и взаимодействия H_2 с O_2 на Pt-электроде в 1 N H_2SO_4 , 1 N $HClO_4$ и 1 N KOH от потенциала, измеренные по расходу газа за заданное время с учетом количества электричества, которое при этом тратится.

2. Показано, что скорость окисления H_2 в кислых растворах на пассивированном электроде (0,9—1,4 в), в отличие от полярографических данных, может быть достаточно высокой (составлять 50—30% от предельной величины) и зависит от активности хемосорбированного на Pt кислорода. На основании этого сделано предположение, что окисление H_2 на таком электроде происходит путем взаимодействия его с хемосорбированным кислородом, как выделенным электрохимически, так и поступившим из газовой фазы (в случае гремучего газа).

3. Установлено, что предельная скорость восстановления O_2 в кислых растворах в 2 раза больше, чем в щелочных. Во всех исследуемых растворах скорость, вычисленная по току, близка к измеренной по расходу газа, если считать, что продуктом реакции является вода.

4. Показано, что скорость реакции гремучего газа существенно зависит от потенциала Pt-электрода, природы аниона и pH раствора. При стационарных потенциалах ($i = 0$) скорость «горения» гремучего газа в 1 N H_2SO_4 ($\varphi_0 = 0,6$ — $0,8$ в) близка к предельной и почти в 2 раза больше, чем в 1 N $HClO_4$ ($\varphi_0 = 0,8$ в) и в 3 раза больше, чем в 1 N KOH ($\varphi_0 = 0,8$ в).

5. Установлено, что положение о независимости процессов ионизации H_2 и восстановления O_2 в реакции гремучего газа, выдвинутое нами ранее, может быть принято с ограничением (1 N KOH, частично $HClO_4$). В ряде случаев наблюдается взаимовлияние этих двух процессов, приводящее либо к увеличению суммарной скорости (H_2SO_4), либо к подавлению реакции ионизации $H_2(HClO_4)$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
11. II. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Сб. работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., 1955, 66.
2. Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Сб. «Действие понизирующих излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, М., 1958, 66.
3. Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Г. З. Гочалиев, Тр. Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1958, 123.
4. K. A. Hofmann, L. Zipfel, Ber., 53, 298, 1920; K. A. Hofmann, Ber., 55, 573, 1922; Ber., 56, 1166, 1923; Ber., 57, 1969, 1924.
5. K. Bennewitz, W. Neumann, Z. phys. Chem., A164, 277, 1933.
6. Л. В. Писаржевский, Е. И. Шульц, Избр. тр., Изд-во АН УССР, Киев, 1936, 527.
7. С. Левина, Р. Розентротер, Ж. физ. химии, 13, 943, 1939.
8. M. J. Jonschik, N. Haskerman, J. phys. Chem., 57, 674, 1953.
9. G. Bianchi, F. Mazza, Electrochim. acta, 1, 198, 1959.
10. А. П. Распильщиков, Дис. «Электрохимические реакции кислорода», ГИАП, М., 1954.
11. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 31, 1555, 1732, 1957.
12. Э. А. Айказян, А. И. Фрумкин, Докл. АН СССР, 100, 315, 1955, Э. А. Айказян, Ж. физ. химии, 33, 1016, 1959.
13. F. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc. (L), A147, 332, 1934.
14. J. M. Kolthoff, J. Jordan, J. Amer. Chem. Soc., 74, 570 и 4801, 1952.
15. D. Winkelmann, Z. Electrochem., 60, 731, 1956.
16. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Докл. АН СССР, 2, 113, 1934.

KINETICS OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION AND REDUCTION
OF H_2 , O_2 AND OXYHYDROGEN GAS ON A PLATINUM ELECTRODE
IN SOLUTIONS OF ELECTROLYTES*K. I. Rozental' and V. I. Veselovskii (Moscow)*

S u m m a r y

A relation has been found between the potential of a Pt electrode in 1N H_2SO_4 , 1 N $HClO_4$ and 1 N KOH solutions and the rate of oxidation of H_2 , reduction of O_2 and reaction between H_2 and O_2 on the electrode. Velocity measurements were made from consumption of the gas for a given time, account being made of the amount of electrical energy spent in the process. It has been found that in contrast to polarographic data there may be a rather high rate of oxidation of H_2 in acid solutions on a passivated electrode (0.9--1.4). It has been suggested that oxidation of H_2 on such an electrode takes place via reaction with chemisorbed oxygen, evolved both electrically or supplied from the gaseous phase (in the case of oxyhydrogen gas). The principle of the independent course of H_2 ionization and O_2 reduction during reaction of oxyhydrogen gas, proposed earlier by the authors is valid with limitations (1 N KOH, partially 1 N $HClO_4$). Interaction of the two processes is observed in a number of cases, leading either to increase in the over-all rate (1 N H_2SO_4) or to depression of the H_2 ionization reaction (1 N $HClO_4$).

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Е. А. Валиев и Б. М. Хабибуллин

Число экспериментальных исследований жидкостей и, в частности, растворов электролитов, проведенных методом магнитного резонанса, еще сравнительно невелико. Причина этого отчасти заключается в отсутствии законченной теории, которая, исходя из конкретных модельных представлений о структуре растворов, предсказывала бы величину и поведение (при изменении температуры, внешнего поля и т. п.) определяемых в магнитном резонансе параметров — ширины, формы и интенсивности линий спектра.

Впервые попытки построения такого рода теории для растворов парамагнитных электролитов были предприняты в работах Мак-Коннела [1] и Мак-Гарви [2]. Они исходили из модели, допускающей существование в растворе парамагнитной соли устойчивого сольватного комплекса, образованного металлическим ионом, и рассмотрели вклад в ширину линии электронного резонанса, возникающий в результате диффузного вращения «жесткого» комплекса. С. А. Альтшулер и Е. А. Валиев [3] также исходили из допущения о существовании в растворе устойчивого комплекса, образованного парамагнитным катионом, и учли вклад в ширину линии от внутренних тепловых колебаний сольватного комплекса иона. Оказалось, что эта теория довольно хорошо согласуется с опытными данными [4]. В работе [5] рассмотрена квадрупольная релаксация спина ядра диамагнитного сольватированного иона, обусловленная как диффузным вращением, так и внутренними тепловыми колебаниями комплекса.

В работах [1—5] рассматривались ионы, образующие в растворе устойчивые сольватные комплексы. Противоположная модель жидкости, основанная на предположении, что рассматриваемая частица не образует устойчивого ассоциата с другими частицами жидкости, была принята в работах [6, 7]. В [6] учитывался вклад от дипольных магнитных взаимодействий в ширину линий ядерного резонанса, тогда как в [7] учтены вклады в ширину от взаимодействия квадрупольного момента ядра с электрическим полем диффундирующих относительно него заряженных частиц (ионов). Настоящая работа является развитием работы [7].

Будем предполагать, что исследуемые ионы не образуют устойчивых ассоциатов (комплексов) с дипольными молекулами растворителя, благодаря чему движение последних представляет свободную вращательную и поступательную диффузию. Принятая модель справедлива, например, в отношении ионов галогенов в водных растворах щелочногалогенидных солей, поскольку некоторыми авторами принимается, что ионы галогенов не образуют устойчивых комплексов с молекулами воды [8].

Рассматриваемый нами механизм взаимодействия ядерных спинов с тепловым движением частиц (решеткой) заключается в следующем. Выделим в объеме жидкости один ион, ядро которого обладает электрическим квадрупольным моментом. Ближайшие к иону молекулы растворителя, несущие электрические дипольные моменты \vec{d}_A , в каждый момент времени занимают, вообще говоря, случайные положения; их дипольные моменты также случайно ориентированы. Все диполи вместе создадут на ядре рассматриваемого иона некоторое неоднородное поле \vec{E} , которое через квадрупольный момент ядра будет воздействовать на его спин, вызывая смещение зеемановских подуровней энергии спина. Электрическое поле E будет подвержено случайным временным изменениям, поскольку расположение диполей относительно ядра и их ориентация будут хаотически изменяться в процессе поступательной и вращательной диффузии частиц, поэтому и смещения подуровней энергии спина ядра будут изменяться во времени, в результате чего возникает вековое уши-

рение резонансной линии и уширение за счет релаксационных переходов между стационарными подуровнями спина.

Энергия квадруполь-дипольного взаимодействия. Энергия электрического квадрупольного момента ядра в неоднородном электрическом поле окружающих ядро диполей представляет собой скалярное произведение двух симметрических тензоров второго ранга-тензора квадрупольного момента ядра D_{ik} и тензора градиента напряженности электрического поля на ядре $(\nabla E)^{ik}$ [9]:

$$H = \frac{1}{6} \sum_{i,k} D_{ik} (\nabla E)^{ik}, \quad i, k = x, y, z. \quad (1)$$

Для дальнейших расчетов нам необходимо установить явный вид компонент тензоров D_{ik} и $(\nabla E)^{ik}$. В представлении, в котором диагональные I^2 и I_z , компоненты D_{ik} имеют вид [9]

$$D_{ik} = \frac{eQ}{I(2I-1)} [3/2 \{I_i I_k\} - \delta_{ik} I^2], \quad \{I_i I_k\} = I_i I_k + I_k I_i. \quad (2)$$

Определим теперь компоненты $(\nabla E)^{ik}$. Напряженность поля диполя \vec{d}_A на расстоянии \vec{R}_A от него имеет величину

$$\vec{E}_A = R_A^{-5} [3\vec{R}_A \cdot (\vec{R}_A \cdot \vec{d}_A) - R_A^2 \vec{d}_A], \quad (3)$$

а градиент $(\nabla E)^{ik}$ в обозначениях, принятых в теории аффиноров [10], представляется формулой

$$(\nabla \vec{E}_A) = 3R_A^{-5} (\vec{d}_A \vec{R}_A + \vec{R}_A \vec{d}_A) + 3R_A^{-5} (\vec{R}_A \cdot \vec{d}_A) (\vec{i}\vec{i} + \vec{j}\vec{j} + \vec{k}\vec{k}) + 15R_A^{-7} (\vec{R}_A \cdot \vec{d}_A) \vec{R}_A \vec{d}_A. \quad (4)$$

Как видно из (4), общая формула для компонентов тензора $(\nabla E_A)^{ik}$ будет

$$(\nabla E)^{ik} = 3R_A^{-5} \{d_{Ai} R_{Ak}\} + 3R_A^{-5} (\vec{R}_A \cdot \vec{d}_A) \delta_{ik} - 15R_A^{-7} (\vec{R}_A \cdot \vec{d}_A) R_{Ai} R_{Ak}. \quad (5)$$

В качестве рабочей системы отсчета x, y, z выберем лабораторную систему координат, направив ее ось z вдоль внешнего магнитного поля; тогда в формулах (2) величина I_z будет сохраняющейся величиной. Напротив, в компонентах $\nabla \vec{E}$ перейдем от декартовых к сферическим координатам, показанным на рисунке. Просуммировав по номерам диполей A , для полной энергии квадрупольного момента отдельного ядра в дипольной жидкости получим

$$H = 1/6 \sum_{ik} D_{ik} \sum_A (\nabla E_A)^{ik} = 1/6 p \sum d_A R_A^{-4} [(3I_x^2 - I^2) A_A + (3I_y^2 - I^2) B_A + (3I_z^2 - I^2) C_A + 3\{I_x I_y\} D_A + 3\{I_x I_z\} E_A + 3\{I_y I_z\} F_A], \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 6 \sin \alpha \cos \beta \sin \theta \cos \varphi + 3 \cos \Phi - 15 \cos \Phi \sin^2 \theta \cos^2 \varphi; \\ B &= 6 \sin \alpha \sin \beta \sin \theta \sin \varphi + 3 \cos \Phi - 15 \cos \Phi \sin^2 \theta \sin^2 \varphi; \\ C &= 6 \cos \theta \cos \alpha + 3 \cos \Phi - 15 \cos \Phi \cos^2 \theta; \end{aligned} \quad (7)$$

$$D = 3 \sin \theta \cos \varphi \sin \alpha \sin \beta + 3 \sin \theta \sin \varphi \sin \alpha \cos \beta - 15 \cos \Phi \sin^2 \theta \cos \varphi;$$

$$E = 3 \cos \theta \sin \alpha \cos \beta + 3 \sin \theta \cos \varphi \cos \alpha - 15 \cos \Phi \sin \theta \cos \theta \cos \varphi;$$

$$F = 3 \cos \theta \sin \alpha \sin \beta + 3 \sin \theta \cos \alpha \sin \varphi - 15 \cos \Phi \sin \theta \cos \theta \sin \varphi;$$

$$p = eQ / I(2I-1).$$

В (7) у угловых координат опущен индекс A , нумерующий электрические диполи. Формулу (6) можно упростить тождественным преобразованием:

$$H = 1/8 \sum_{i=-2}^{i=2} H_i; \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= 3/2p (3I_z^2 - I^2) \Sigma_A d_A R_A^{-4} C_A; \\ H_{\pm 1} &= 3/2p \{I_{\pm} I_z\} \Sigma_A d_A R_A^{-4} (E_A \mp iF_A); \\ H_{\pm 2} &= 3/2p I_{\pm}^2 \Sigma_A d_A R_A^{-4} \left(\frac{A_A - B_A}{2} \mp iD_A \right). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Часть компонент тензора $\nabla \vec{E}$, зависящую от угловых координат, представим в виде разложения по ортонормированным шаровым функциям, что удобно для последующих усреднений по этим переменным:

$$\begin{aligned} E - iF &= 4\pi / \sqrt{7} [-\sqrt{20} Y_3^{-2}(\theta) Y_1^1(\alpha) - \sqrt{6} Y_3^2(\theta) Y_1^{-1}(\alpha) + \\ &\quad + 4Y_3^{-1}(\theta) Y_1^0(\alpha)]; \\ C &= 4\pi / \sqrt{7} [\sqrt{8} Y_3^{-1}(\theta) Y_1^1(\alpha) + \sqrt{8} Y_3^1(\theta) Y_1^{-1}(\alpha) - \\ &\quad - \sqrt{12} Y_3^1(\theta) Y_1^1(\alpha)]; \\ \frac{A-B}{2} - iD &= 4\pi / \sqrt{7} [\sqrt{2} Y_3^{-1}(\theta) Y_1^1(\alpha) - \sqrt{10} Y_3^{-2}(\theta) Y_1^1(\alpha) - \\ &\quad - \sqrt{30} Y_3^{-3}(\theta) Y_1^1(\alpha)]. \end{aligned} \quad (10)$$

Шаровые функции в (10) определены равенством

$$Y_l^{-m} = (-1)^m Y_l^m. \quad (11)$$

Теперь легко вычислить отличные от нуля матричные элементы оператора квадрупольной энергии ядра:

$$H_{mm} = p / 4 (3m^2 - I(I+1)) (1 + \gamma) \Sigma_A d_A R_A^{-4} C_A; \quad (12)$$

$$H_{m \rightarrow m-1}^{m-1 \rightarrow m} = p / 4 \{I_{\pm} I_z\}_{m \rightarrow m-1}^{m-1 \rightarrow m} (1 - \gamma) \Sigma_A d_A R_A^{-4} (E_A \mp iF_A); \quad (12')$$

$$H_{m \rightarrow m-2}^{m-2 \rightarrow m} = p / 4 \{I_{\pm}^2\}_{m \rightarrow m-2}^{m-2 \rightarrow m} (1 - \gamma) \Sigma_A d_A R_A^{-4} \left(\frac{A_A - B_A}{2} \mp iD_A \right). \quad (12'')$$

В формулах (12) введены множители $1 + \gamma$, называемые коэффициентами антиэкранирования и учитывающие эффект усиления электрических полей, создаваемых на ядре некоторого иона, за счет вызванной внешними к иону зарядами (диполями) деформации электронной оболочки иона. При численных оценках времени релаксации будем пользоваться найденными из теории значениями γ [11].

Релаксация спинов, обусловленная диффузией вращением диполей. Матричные элементы (12) оператора квадрупольной энергии ядра являются случайными функциями времени, поскольку координаты диполя R_A, θ_A, φ_A , определяющие его положение относительно ядра рассматриваемого иона, и координаты α_A, R_A , задающие ориентацию диполя в лабораторной системе координат, изменяются случайным образом за счет поступательной и вращательной диффузий частиц. Смещение координат R_A, θ_A, φ_A и α_A, R_A в матричных элементах указывает на неаддитивность вкладов, даваемых вращательной и поступательной диффузией частиц в релаксацию и ширину линии. Однако не сделаем большой ошибки, допустив аддитивность указанных вкладов; это значительно упрощает расчеты.

Рассмотрим роль диффузного вращения диполей. Мы должны считать, что координаты R_A, θ_A, φ_A не изменяются со временем; постоянная во времени вероятность найти диполь d_A в объеме $dV = R^2 dR \sin \theta d\theta d\varphi$ пропорциональна этому объему; число диполей в объеме dV равно $(N/V) dV$, где N — полное число диполей в образце, V — объем образца. Углы α_A, β_A изменяются со временем; плотность вероятности, что эти углы при $t = \tau$ будут иметь значения α, β , если при $t = 0$ они имели значения α_0, β_0 , равна [12]:

$$V(\alpha, \beta, \tau; \alpha_0, \beta_0) = \sum_{l, m} Y_l^m(\alpha) Y_l^{m*}(\alpha_0) \exp\left(-\frac{l(l+1)D'\tau}{a^2}\right). \quad (13)$$

Выражение (13) является решением уравнения вращательной диффузии; здесь $D = kT / 8\pi\eta a$, η — вязкость жидкости, a — стоксов радиус диполя.

Обратимся к вычислению вероятностей переходов. Вероятность того, что спин рассматриваемого ядра перейдет из состояния m в состояние m' в течение 1 сек., определяется по известной из теории возмущений формуле:

$$w_{m \rightarrow m'} = \frac{\hbar^{-2}}{t} \left| \int_0^t H_{m \rightarrow m'}(t') \exp(i\omega_{mm'} t') dt' \right|^2, \quad (14)$$

где

$$\omega_{mm'} = (E_m - E_{m'}) / \hbar.$$

В нашей задаче матричный элемент $H_{mm'}$ является случайной функцией времени; введя ее функцию корреляции

$$G_{mm'}(\tau) = \overline{H_{m \rightarrow m'}(t) H_{m \rightarrow m'}^*(t - \tau)}, \quad (15)$$

(14) можно преобразовать к виду

$$w_{m \rightarrow m'} = \hbar^{-2} \int_{-t}^t G_{mm'}(\tau) e^{-i\omega_{mm'}\tau} d\tau - 2 \int_0^t G_{mm'}(\tau) \frac{\tau}{t} \cos(\omega_{mm'}\tau) d\tau. \quad (16)$$

В случае, когда время корреляции случайных функций $\tau_c \ll 1 / \omega_{mm'}$, вторым интегралом в (16) можно пренебречь по сравнению с первым, а в первом заменить пределы интегрирования на $-\infty$ и $+\infty$; тогда

$$w_{m \rightarrow m'} = \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} G_{mm'}(\tau) e^{-i\omega_{mm'}\tau} d\tau. \quad (17)$$

Функция корреляции (15) может быть вычислена при помощи распределения (13) вероятности различных значений координат:

$$G_{mm'}(\tau) = \int H_{mm'}(q) H_{mm'}^*(q_0) V(q, \tau; q_0) dq dq_0, \quad (18)$$

где q — совокупность координат решетки, от которых зависит функция $H_{mm'}$. Подставляя (13) в (18) и произведя интегрирование, получим

$$G_{mm'}(\tau) = \overline{|H_{mm'}|^2} \exp\left(-l(l+1)D'a^{-2}|\tau|\right). \quad (19)$$

Используя (17) и (19), найдем:

$$w_{m \rightarrow m'} = \hbar^{-2} \overline{|H_{m \rightarrow m'}|^2} 2\tau_c' / (1 + \omega_{mm'}^2 \tau_c'^2), \quad (20)$$

$$\tau_c' = a^2 / 2D' = 4\pi\eta a^3 / kT.$$

При нахождении среднего значения величин суммирование по индексу A заменим интегрированием по всему объему жидкости, исключив объем,

занятый рассматриваемым ионом:

$$|f_0|^2 = |\Sigma_A d_A R_A^{-4} C_A|^2 = \frac{Nd^2}{4\pi V} \int_{2a}^{\infty} R^{-8} R^2 dR \int |C_A|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \sin \alpha d\alpha = \frac{\pi Nd^2}{10a^5 V}. \quad (21)$$

Аналогичным интегрированием получим

$$|f_{\pm 1}|^2 = |\Sigma_A d_A R_A^{-4} (E_A \mp iF_A)|^2 = 3\pi Nd^2 / (20a^5 V); \quad (22)$$

$$|f_{\mp 2}|^2 = \left| \Sigma_A d_A R_A^{-4} \left(\frac{A_A - B_A}{2} \mp iD_A \right) \right|^2 = 3\pi Nd^2 / (20a^5 V). \quad (23)$$

Пренебрегая в знаменателе (20) величиной $\omega_{mm'}^2 \tau_c^2$, для вероятностей релаксационных переходов получим

$$w_{\substack{m-1 \rightarrow m \\ m \rightarrow m-1}} = |\{I_z^2 \pm I_z\}_{\substack{m-1 \rightarrow m \\ m \rightarrow m-1}}|^2 U, \quad w_{\substack{m-2 \rightarrow m \\ m \rightarrow m-2}} = |(I_z^2 \pm)_{\substack{m-2 \rightarrow m \\ m \rightarrow m-2}}|^2 U, \quad (24)$$

$$U = \frac{3\pi}{160} \hbar^{-2} p^2 (1 + \gamma)^2 Nd^2 \tau_c' / (a^5 V).$$

Установим соотношение между временем релаксации спинов T_1 и вероятностями релаксационных переходов (24). Пусть характеристическим временем установления равновесной намагниченности после включения внешнего магнитного поля будет:

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = (\langle I_z \rangle^\circ - \langle I_z \rangle) T_1^{-1}. \quad (25)$$

Намагниченность системы в каждый момент пропорциональна величине

$$\langle I_z \rangle = \sum_{m=-I}^{m=I} m N_m, \quad (26)$$

где N_m — заселенность зеемановского уровня энергии $E_m = \gamma \beta_N H_0 m$. Продифференцируем (26) по времени, чтобы получить скорость изменения намагниченности системы

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = \sum_{m=-I}^I m \dot{N}_m. \quad (26)$$

В отсутствие внешнего радиочастотного поля изменения заселенностей N_m обусловлены только спин-решеточными релаксационными переходами; поэтому величины \dot{N}_m можно подсчитать по уравнениям

$$\dot{N}_m = \sum_{m' \neq m} w_{m \rightarrow m'} (N_{m'} - N_m) + \text{const}. \quad (27)$$

Подставляя в (27) вероятности (24) и произведя затем подстановку \dot{N}_m в (26), получим уравнение

$$d \langle I_z \rangle / dt = -\lambda U \langle I_z \rangle + \text{const}, \quad (28)$$

где λ — определенное для каждого спина число. При равновесии

$$d \langle I_z \rangle / dt = 0, \quad \langle I_z \rangle = \langle I_z \rangle^\circ;$$

отсюда

$$d \langle I_z \rangle / dt = \lambda U [\langle I_z \rangle^\circ - \langle I_z \rangle]. \quad (29)$$

Подсчет показывает, что число λ равно 6; 24; 64 и 120 и

$$T_1^{-1} = 6U, \quad 24U, \quad 64U \quad \text{и} \quad 120U$$

для спинов 1, $3/2$, $5/2$, $7/2$ соответственно.

Релаксация спинов, обусловленная поступательной диффузией диполей. Ход вычисления вероятностей переходов, вызванных поступательной диффузией точечных диполей, аналогичен вычислениям, проведенным выше, только в качестве плотности вероятности различных значений координат \vec{R} (R, θ, φ) следует взять решение уравнения поступательной диффузии частиц; это решение, если разложить его по шаровым функциям, записывается в виде [12]:

$$V(\vec{R}_A, \tau; \vec{R}_A, 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty e^{-2k^2 D|\tau|} \sum_{lm} g_l(kR_A) \tilde{g}_l(kR_A) Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{m*}(\theta^\circ, \varphi^\circ) k^2 dk. \quad (30)$$

где $g_l(k)$ — сферические функции Бесселя, определенные равенством

$$g_l(x) = (2\pi)^{1/2} i^l J_{l+1/2}(x) / \sqrt{x} \quad (31)$$

и удовлетворяющие рекуррентному соотношению

$$-x^l g_{l+1}(x) = \frac{d}{dx} [x^{-l} g_l(x)]. \quad (32)$$

Функция (30) есть плотность вероятности того, что радиус-вектор \vec{R}_A , проведенный от рассматриваемого ядра к диполю \vec{d}_A , в момент $t = \tau$ будет равен $\vec{R}_A(R_A, \theta, \varphi)$, если при $t = 0$ он был равен $\vec{R}_A^\circ(R_A^\circ, \theta^\circ, \varphi^\circ)$. В соответствии с (18), найдем функцию корреляции случайных величин $H_{mm'}$. Интегрирования в (18) будут включать усреднение по углам α, β ; как и в п. 3, суммирование по индексу λ заменим интегрированием по объему жидкости. Проведя усреднения по угловым переменным, получим

$$G_{m \rightarrow m-1}(\tau) = \left[\frac{pd \{I_+ I_-\}_m^{m-1}}{4\hbar} \right]^2 \frac{3N}{\pi^2 V} \int_0^\infty e^{-2k^2 D|\tau|} k^2 dk \left[\int_{2\alpha}^\infty g_3(kR) \frac{dR}{R^2} \right]^2. \quad (33)$$

Интегрирование по R проведем при помощи рекуррентного соотношения (32):

$$G_{m, m-1}(\tau) = \left[\frac{pd \{I_+ I_-\}_m^{m-1}}{4\hbar} \right]^2 \frac{3N}{32\pi^2 a^3 V} \int_0^\infty e^{-p|x|^2} |g_2(x)|^2 dx; \quad p = 2D|\tau|/4a^2. \quad (34)$$

Подставим (34) в (17) и проинтегрируем сначала по переменному p (т. е. по τ):

$$w_{m \rightarrow m-1}^\Pi = \left[\frac{pd \{I_+ I_-\}_m^{m-1}}{4\hbar} \right]^2 \frac{6N\pi}{a^3 V D} J_1, \quad (35)$$

$$J_1 = \int_0^\infty \left[\left(\frac{3}{x^2} - 1 \right) \sin x - \frac{3}{x} \cos x \right]^2 \frac{dx}{x^4 + \alpha^4}, \quad \alpha = \frac{2a^2 \omega}{D}, \quad (36)$$

где для функции Бесселя $J_{3/2}(x)$ взят явный вид. Интеграл J_1 можно

вычислить при помощи теории вычетов; он равен

$$J_1 = -2\pi \left[(9U^{-7} + 3/2 U^{-5} - 1/4 U^{-3}) + e^{-U} \cos U (-9U^{-7} + 15/2 U^{-5} + 3U^{-4} + 1/4 U^{-3}) + e^{-U} \sin U (-9U^{-7} - 18U^{-6} - 15/2 U^{-5} + 1/4 U^{-3}) \right],$$

$$U = \sqrt{2a}. \quad (37)$$

Учитывая, что в не слишком вязких жидкостях $U \ll 1$, вместо J_1 возьмем его разложение по степеням U ; это разложение не содержит отрицательных степеней и первый член его равен $\pi/105$. Таким образом, для вероятности релаксационного перехода, вызванного поступательной диффузией диполей, получим

$$w_{m \rightarrow m-1}^n = \frac{3\pi}{8 \cdot 105} \frac{Nd^2 p^2}{\hbar^2 a^3 DV} \left| (I_{\pm} I_z)_{m \rightarrow m-1}^m \right|^2. \quad (38)$$

Из аналогичных расчетов найдем

$$w_{m \rightarrow m-2}^n = \frac{3\pi}{8 \cdot 105} \frac{Nd^2 p^2}{\hbar^2 a^3 DV} \left| (I_{\pm}^2)_{m \rightarrow m-2}^m \right|^2. \quad (39)$$

Сравним вклады в релаксацию от поступательной и вращательной диффузии диполей. Подставляя в w^n значение $D = kT/6\pi\eta a$ и в w^b — значение (24) $\tau_c = 4\pi\eta a^3/kT$, получим

$$w^n/w^b = 2/7. \quad (40)$$

Время релаксации спинов, учитывающее вклады обоих видов диффузии, получим, помножив T_1^{-1} на $9/7$:

$$T_1^{-1} = 9/7 \lambda U. \quad (41)$$

О времени релаксации спинов T_2 . Согласно общей теории о влиянии движения на ширину линии магнитного резонанса [13] при быстром тепловом движении в системе (когда выполнено условие $\omega\tau_c \ll 1$), значения T_1 и T_2 совпадают. Однако при различии в определениях величин T_1 и T_2 их совпадение может оказаться лишь приближенным. На примере $I = 3/2$ покажем, что если определения T_1 и T_2 аналогичны, равенство $T_1 = T_2$ будет точным.

Аналогично (25), время T_1 определим из уравнения

$$d\langle I_x \rangle / dt = T_2^{-1} (\langle I_x^0 \rangle - \langle I_x \rangle). \quad (42)$$

При наличии внешнего поля понятие о среднем значении имеет смысл лишь во вращающейся с ларморовой частотой системе координат; характер изменений $\langle I_x \rangle$ в этой системе совпадает с характером изменений $\langle I_z \rangle$ в неподвижной (лабораторной) системе координат. Во вращающейся системе собственным значениям $I_x = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ соответствуют ортонормированные собственные функции:

$$\begin{aligned} \Psi_{3/2} &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\Phi_{3/2} + \sqrt{3}\Phi_{1/2} + \sqrt{3}\Phi_{-1/2} + \Phi_{-3/2}), \\ \Psi_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{3}\Phi_{3/2} + \Phi_{1/2} - \Phi_{-1/2} - \sqrt{3}\Phi_{-3/2}), \\ \Psi_{-1/2} &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{3}\Phi_{3/2} - \Phi_{1/2} - \Phi_{-1/2} + \sqrt{3}\Phi_{-3/2}), \\ \Psi_{-3/2} &= \frac{1}{\sqrt{8}} (\Phi_{3/2} - \sqrt{3}\Phi_{1/2} + \sqrt{3}\Phi_{-1/2} - \Phi_{-3/2}), \end{aligned} \quad (43)$$

где Φ_m есть собственная функция I_z , соответствующая $I_z = m$. Матрич-

ные элементы квадрупольной энергии спина будут равны

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{1/2} | H | \Psi_{1/2} \rangle &= - \langle \Psi_{-1/2} | H | \Psi_{-1/2} \rangle = \sqrt{3} A [(f_{-1} + f_1) + (f_{-2} + f_2)], \\ \langle \Psi_{3/2} | H | \Psi_{-1/2} \rangle &= - \langle \Psi_{1/2} | H | \Psi_{-3/2} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} A [3f_0 + 2(f_1 + f_{-1}) + (f_{-2} + f_2)].\end{aligned}\quad (44)$$

Воспользовавшись формулой (20) для вычисления вероятностей переходов и результатами (21) — (23) для значений $|f_i|^2$, найдем, что вероятности переходов $w_{I_z} = m \rightarrow m'$ равны вероятностям $w_{I_x} = m \rightarrow m'$. Отсюда следует, что $T_1 = T_2$. Такой же результат будет получен и для других значений спинов.

Резюмируем изложенное выше. В соответствии с (41) и (24), для величины T_1^{-1} в случае $I = 5/2$ получим формулу

$$T_1^{-1} = \frac{216\pi^2}{875} \left[\frac{eQd(1+\gamma)}{2a\hbar} \right]^2 \frac{N\eta}{V\kappa T}. \quad (45)$$

Изучение зависимостей T_1^{-1} для ядер ионов J^- в водных растворах солей NaJ и KJ от температуры и вязкости жидкости провели Ито и Ямагата [14]. Они установили, что T_1^{-1} изменяется с температурой (при постоянной концентрации раствора), следуя температурным изменениям величины η/T , в полном согласии с формулой (45). Согласно (45), величина T_1^{-1} при постоянной температуре должна быть пропорциональна вязкости жидкости. Авторы [14] обнаружили зависимости T_1^{-1} от концентрации раствора, небольшую в растворах KJ и значительную в растворах NaJ, хотя, на первый взгляд, формула (45) не предсказывает такой зависимости. Однако от концентрации раствора зависит вязкость жидкости: найденная в экспериментах зависимость T_1^{-1} от концентрации, очень близко следует зависимости вязкости раствора от его концентрации, как это и предсказывается формулой (45).

Таким образом, физически важные зависимости T_1^{-1} от температуры и вязкости, даваемые формулой (45), оправдываются экспериментами на ядрах J^{127} в водных растворах солей NaJ и KJ. Очевидно это служит подтверждением справедливости принятых нами начальных посылок: ион J^- в воде не сольватирован, движение молекул воды вблизи иона представляет свободную поступательную и трансляционную диффузию.

Произведем численный подсчет T_1^{-1} для ионов J^- в разбавленном водном растворе. Для иона J^- значение $\gamma = 179,85$; ядерные константы изотопа J^{127} равны $I = 5/2$ и $Q = 0,7$ барн. Число молекул воды в единице объема $N/V = 3 \cdot 10^{22}$. При комнатной температуре (20,2°) $\eta = 0,01$ пз. Вместо $2a$ возьмем сумму радиусов иона и молекулы воды: $2a = r_{J^-} + r_{H_2O} = (2,16 + 1,45) \text{ \AA} = 3,61 \text{ \AA}$. Подставляя указанные числа в (45), получим

$$T_1^{-1} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}; \quad (46)$$

эта величина в 23 раза больше, чем экстраполированное к бесконечному разбавлению экспериментальное значение $T_1^{-1} = 6 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$. В чем причина полученного расхождения? Численные значения величин Q , d , a , N/V , входящих в (45), определены достаточно точно, чтобы за счет неточности в них можно было объяснить полученное расхождение. По-видимому, завышенными являются использованные нами значения η или γ (или обоих этих величин). Согласно развитым О. Я. Самойловым [15] представлениям о структуре водных растворов электролитов, некоторые ионы (например, большие отрицательные ионы галогенов) могут увеличить подвижность молекул воды в ближайшем окружении иона. Самойлов назвал это явление отрицательной гидратацией. Другими словами, локальная вязкость воды вблизи отрицательно гидратированного

иона будет меньше, чем макроскопическая вязкость воды. Поскольку релаксационный эффект спина ядра иона обусловлен в основном движении ближайших к иону молекул воды, под η в (45) следует понимать меньшую макроскопической локальную вязкость воды. Из сказанного, в частности, вытекает, что путем измерений времен ядерной релаксации ряда негидратированных ионов электролитов можно судить о наличии (степени) отрицательной гидратации ионов, если другие параметры, входящие в (45), известны с достаточной точностью. К сожалению, точность теоретического значения γ , которым мы пользовались при подсчете T_1^{-1} , невелика; оценки из экспериментов (по резонансному поглощению ультразвука в кристаллах и др.) дают для γ значения, меньшие теоретических. Так, если в нашем случае потребовать равенства $T_1^{\text{теор}} = T_1^{\text{эксп}}$, для иона J^- получим $\gamma_{\text{эксп.}} = 1/5 \gamma_{\text{теор.}} = 36$. Несомненно, если установить достаточно точное значение γ , вывод о наличии (степени) отрицательной гидратации иона, сделанный на основе экспериментального изучения времени квадрупольной релаксации ядерных спинов, может стать вполне однозначным.

Выводы

1. Вычислены времена релаксации T_1 и T_2 для спинов, обладающих квадрупольным электрическим моментом ядер диамагнитных ионов, образующихся при диссоциации растворенного в дипольной жидкости электролита. Релаксация спина обусловливается изменяющимися во времени электрическими полями дипольных молекул растворителя на ядре иона. Расчеты проведены методами теории возмущений и случайных процессов в предположении, что исследуемые ионы не образуют устойчивых ассоциатов с молекулами растворителя, и движение последних представляет свободную вращательную и поступательную диффузию.

2. Известные из измерений на ядрах J^- в водных растворах KJ и NaJ изменения T_1 с температурой и вязкостью близко следуют предсказываемой теорией зависимости $T_1 \sim \eta / T$. Это подтверждает предположение, что ион J^- в воде не сольватирован.

3. Из измерений времен релаксации ядерных спинов можно делать выводы о степени гидратации ионов электролитов, и, в частности, отрицательной гидратации; для количественной характеристики этого явления необходимо знание значений всех входящих в теорию параметров; наименее точным из них в настоящее время является коэффициент антиэкранирования иона.

Казанский
педагогический институт

Поступила
15.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709, 1956.
2. В. R. McGarvey, J. Phys. Chem., 61, 1232, 1957.
3. С. А. Альтшулер, К. А. Валиев. Ж. эксперим. и теор. физ., 35, 8, 1958.
4. В. И. Аввакумов, Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, П. Г. Тишков. Ж. эксперим. и теор. физ., 37, 1564, 1959.
5. К. А. Валиев, Ж. эксперим. и теор. физ., 37, 109, 1959.
6. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
7. К. А. Валиев, Ж. эксперим. и теор. физ., 38, 1222, 1960.
8. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика. Изд. иностр. лит., М., 1949, стр. 391.
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. Квантовая механика. Гостехиздат, М., 1948, стр. 300.
10. Ф. М. Морс, Г. Фешбах, Методы теоретической физики. Изд. иностр. лит., М., 1958, стр. 61.

11. R. N. Sternheimer, H. M. Folley, Phys. Rev., **102**, 731, 1956;
T. P. Das, R. Bersohn, Phys. Rev., **102**, 733, 1956; E. G. Wickner,
T. P. Das, Phys. Rev., **109**, 360, 1958.
 12. Г. В. Скродцкий, А. А. Кокни, Ж. эксперим. и теор. физ., **36**, 481, 1959.
 13. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan., **9**, 888, 1954.
 14. J. Itoh, Yamagata, J. Phys. Soc. Japan., **13**, 1182, 1958.
 15. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов и гидратация ионов. М., 1957.
-

THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND THE STRUCTURE OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

K. A. Valiev and B. M. Khabibullin (Kazan)

Summary

The quadrupolar relaxation of the nuclear spins of diamagnetic ions in aqueous solutions caused by diffusion of the water molecules with respect to the ions has been treated theoretically. The theory was found to be in good agreement with experimental results on I^{127} nuclei in aqueous solutions.

ОКИСЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОКИСИ АЗОТА В ДВУОКИСЬ АЗОТА ОЗОНОМ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ. II

М. Т. Борон

Ранее было найдено [1], что при 45° и более высоких температурах взаимодействие микроконцентраций NO и O₃ протекает по схеме



причем соотношение начальных концентраций реагентов $q = [\text{O}_3]/[\text{NO}]$, необходимое для полного окисления NO в NO₂ (для интервала 0—20 см³/см³ NO) в газовом потоке, определяется выражением

$$q = 1 + \frac{A}{[\text{NO}]}, \quad (2)$$

в котором

$$A = \frac{v\Phi}{k_{\text{NO}}V}, \quad (3)$$

где v — объемная скорость газа в реакционной зоне, объем которой равен V , k_{NO} — константа скорости окисления озонем $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$, Φ — приблизительно постоянный коэффициент, который при $q = 2+8$ и $\alpha = 0,999$ может быть принят в среднем равным 6,5. При температуре газа в реакционной зоне ~ 60° и $V/v = 1,3$ сек. коэффициент $A = 18,2 \pm 0,2$ м³/см³.

Для проверки правильности полученных результатов был использован автоматический фотоколориметрический анализатор, градуировка которого производилась по NO, окисляемой озонем в NO₂ при указанных условиях с учетом соотношения (2). Проверка заключалась в определении этим анализатором микроконцентрации NO₂ в воздухе, дозировка которой контролировалась взвешиванием на аналитических весах.

Экспериментальная часть

Схема установки показана на рис. 1.

Воздух через осушитель 1 и фильтр 2 с постоянной скоростью поступал в смеситель 6 криостата 3, заполненного водой со льдом. В криостате устанавливался дозатор NO₂, состоящий из ампулы 4, в которой содержалась перегнанная и просушенная жидкая N₂O₄, капиллярной трубки 5, через которую пары N₂O₄ диффундировали в смеситель при постоянных температуре и давлении. Выходящая из криостата газовая смесь, содержащая микроконцентрации NO₂, проходила с заданной скоростью через анализатор 7, а остальное количество газа — через дроссель 8. Количество прошедшего газа контролировалось реометрами 9 и измерялось газовым счетчиком 10.

Данные опытов представлены в таблице, из которой видно, что дозировка NO₂ и ее анализ практически совпадают.

При указанных условиях, как следует из таблицы, окисление NO в NO₂ действительно было практически полным.

Из (3) можно вычислить значение константы скорости реакции (1):

$$k_{\text{NO}} = \frac{v\Phi}{AV} \approx \frac{6,5}{1,3 \cdot 18,2} \approx 0,28 \text{ м}^3/\text{см}^3 \cdot \text{сек.}$$

Единственная известная нам работа, посвященная экспериментальному определению константы скорости реакции (1), изложена в [1] (см. также [2]). Авторы использовали газовые смеси NO, O₃ и N₂ при температурах от -75 до -43°. Концентрации реагентов для средней темпера-

туры опытов -60° изменялись в пределах: $[\text{NO}] = (30-324) \text{ см}^3/\text{м}^3$, $[\text{O}_3] = (47-343) \text{ см}^3/\text{м}^3$ при значениях $q = [\text{O}_3]/[\text{NO}]$ от 1,1 до 2,2. Выбор столь низких температур авторы объясняют необходимостью существенно замедлить реакцию и обеспечить возможность регистрации процесса спектрофотометрическим методом. Реакция осуществлялась в «статических» условиях (не в газовом потоке), ход реакции контролировался по изменению концентрации озона в газовой смеси.

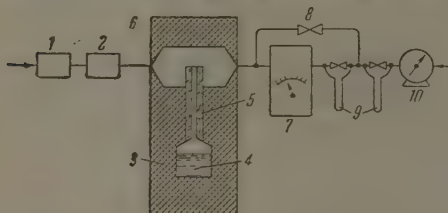


Рис. 1. Схема установки (обозначения в тексте).

Джонстон и Харвей нашли следующие значения предэкспоненциального множителя и энергии активации в формуле Аррениуса $K = W \exp(-E/RT)$ для константы скорости реакции (1):

$$W = 0,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}, \quad E = (2,5 \pm 0,3) \text{ ккал/моль}.$$

При вычислении k_{NO} для температуры газовой смеси -60° с учетом значения газовой постоянной $R = 1,99 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и пересчетного коэффициента $\text{моль/см}^3 = 3,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{м}^3$ получим

$$k_{\text{NO}} \approx 0,8 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{2,5 \cdot 10^3}{1,99 \cdot 330}\right) \cdot 3,7 \cdot 10^{-11} \approx 0,65 \text{ м}^3/\text{см}^3 \cdot \text{сек};$$

это значение k_{NO} приблизительно в два раза отличается от найденного нами значения константы. Но ввиду того, что концентрации реагентов, условия осуществления реакции и методы измерения в опытах Джонстона и Харвея и в наших опытах совершенно различны, полученные данные можно считать практически совпадающими.

τ , час	Δm , мг	$\delta = \frac{\Delta m}{\tau}$, мг/час	v_T , л/час	$c_1 = \frac{\delta}{v_T}$, мг/л $\cdot 10^3$	c_2 , мг/л $\cdot 10^3$	$\frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100$, %
6,25	5,1	0,75	224	3,35	3,40	1,5
3,25	6,0	1,84	195	9,44	9,80	3,8
6,25	5,3	1,85	198	9,35	9,80	4,8
6,00	9,6	1,60	328	4,88	5,00	4,1
6,00	9,7	1,62	328	4,95	4,70	5,1
3,25	5,1	1,57	330	4,77	4,90	2,7
3,25	6,0	1,85	341	5,42	5,00	8,4
4,50	10,4	2,30	386	5,95	6,00	1,0

Примечание: τ — продолжительность опыта, Δm — изменение веса ампулы за время опыта, δ — скорость диффузии из ампулы, v_T — скорость газа в смесителе, c_1 — расчетная концентрация NO_2 , c_2 — концентрация NO_2 по показаниям анализатора.

Отметим, что значение $\phi = 6,5$, соответствующее $\alpha = 0,999$, было принято, исходя из следующих соображений. Отдельное измерение концентрации NO_2 в потоке газовой смеси после окисления NO озоном выполнялось с абсолютной погрешностью $\sim 0,1 \text{ см}^3/\text{м}^3$, т. е. при средней концентрации NO , равной $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$, с относительной погрешностью $\sim 1\%$.

Каждая серия опытов, проводимых при одних и тех же условиях, содержала 10—20 измерений, причем оказалось, что среднеквадратичное относительное отклонение от среднего значения из всех измерений серии равно $\sim 0,1\%$. Это значение и было принято в качестве вероятной относительной ошибки определения степени окисления α . Поэтому вместо $\alpha = 1$ было принято наихудшее значение $\alpha = 0,999$. При увеличении же α , например при $\alpha = 0,9995$ и т. п., значение ϕ также увеличивается, вследствие чего результат расчета k_{NO} становится более близким к данным k_{NO} , вытекающим из опытов Джонстона и Харвея.

Изложенное выше сравнение значений k_{NO} , найденных различными методами, также подтверждает правильность наших результатов и, кроме того, приводит к выводу, что ранее принятую нами методику можно ис-

пользовать для экспериментального определения констант скоростей некоторых быстрых газовых реакций в обычных температурных условиях.

Помимо окисления озоном NO в NO₂ в потоках воздуха или азота, практически важным является окисление озоном NO в NO₂ в потоке коксового газа, необходимое при колориметрическом анализе содержания NO в этом промышленном продукте [3, 4]. Однако авторы [5, 6], применявшие озон при анализе микроконцентраций NO в коксовом газе, не определили условия полного окисления NO в NO₂.

Коксовый газ — сложная смесь. Среднесуточное содержание (в объемн. %) основных компонентов после бензольных скрубберов (по данным Московского коксогозового завода): H₂ — 58,0; O₂ — 0,5; N₂ — 4,0; CH₄ — 25,0; CO — 6,0; CO₂ — 2,5; H₂S — 1,5; C_nH_m — 2,5; NH₃ — 0,01; C_nH_{3n-6} — до 5 г/м³.

Окисление NO озоном в коксовом газе осложняется присутствием других компонентов (в основном H₂, CO, H₂S, NH₃ и непредельных углеводородов, которые на 95—96 % состоят из C₂H₄), реагирующих с дозируемым в газ озоном и, следовательно, понижающих эффективную концентрацию окислителя. Поэтому формула (2) неприменима для условий коксового газа и нуждается, очевидно, в существенной поправке. Найти эту поправку расчетом невозможно ввиду отсутствия данных о реакциях между компонентами коксового газа и микроконцентрацией озона.

Ранее экспериментально было установлено [7], что в потоке коксового газа степень окисления NO зависит главным образом от соотношения скоростей расхода окислителя на озонирование NO и C₂H₄, так как влиянием H₂ и CO можно пренебречь, а H₂S и NH₃ полностью поглощались в процессе подготовки газа к анализу.

Определение влияния примеси этилена на содержание озона в азоте мы производили путем индикации озона в потоке газовой смеси по изменению оптической плотности E раствора метафенилендиамина. Из результатов измерений, представленных на рис. 2, следует, что при указанных условиях пропуск озона в анализатор наблюдается при концентрациях этилена, меньших 0,5 %.

Константу скорости озонирования этилена $k_{C_2H_4}$ найдем из уравнения [8]

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{C_2H_4} [O_3] [C_2H_4],$$

которое справедливо и для реакции в потоке, так как изменением объема газа при реагировании микроконцентраций можно пренебречь [9].

Вместо производной $d[O_3]/dt$ возьмем среднее изменение концентрации озона за период контакта, т. е. $\Delta[O_3]/\Delta t$. Заметим, что при $[C_2H_4] \geq 0,5\%$ справедливо $\Delta[O_3] = [O_3]$ (полное извлечение озона), поэтому, независимо от $[O_3]$,

$$k_{C_2H_4} = \frac{1}{\Delta t [C_2H_4]_{\text{мин}}} = \frac{1}{1,3 \cdot 0,5 \cdot 10^4} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{см}^3 \cdot \text{сек}.$$

Для $[NO] = 10 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и $[C_2H_4] = 2,5\%$ имеем

$$k_{NO} [NO] \approx k_{C_2H_4} [C_2H_4],$$

т. е. в смеси N₂ + C₂H₄ или коксовом газе скорости расхода окислителя на озонирование микроконцентраций NO и макроконцентраций этилена приблизительно равны, следовательно, в этих газовых смесях можно осуществить полное окисление NO, применяя ранее использованный нами озонатор.

Ввиду того что при отсутствии избытка озона NO окисляется только до NO₂ [10], существование побочного процесса активного потребления озона, приводящего к быстрой ликвидации избытка окислителя, упро-

щает окисление NO в NO₂ в потоке коксового газа (или в содержащих этилен потоках воздуха, азота и т. п.), так как отпадает необходимость в подогреве реакционной зоны.

Изложенное выше подтверждается данными эксперимента, приведенными на рис. 3, из которых следует, что при концентрации [NO] = 15 см³/м³ увеличение значения q от 2,2 до 3,5 обеспечивает в коксовом

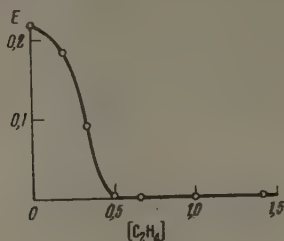


Рис. 2

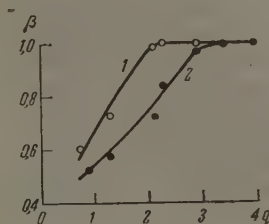


Рис. 3

Рис. 2. Влияние концентрации этилена [C₂H₄] (объемн. %) на содержание озона в газовой смеси. Время контакта реагентов в зоне реакции 1,3 сек.; температура газа в зоне ~60°; начальная концентрация озона в газовой смеси 43 см³/м³

Рис. 3. Зависимость степени окисления β-озоном NO в NO₂ от соотношения начальных концентраций реагентов $q = [O_3]/[NO]$. Концентрация [NO] = 15 см³/м³; продолжительность контакта реагентов 1,3 сек.: 1 — в азоте при температуре газовой смеси ~60°; 2 — в коксовом газе при температуре газовой смеси ~20°

газе (~20°) такой же эффект окисления NO в NO₂, как и в азоте (~60°). Отсюда найдем, что численный коэффициент в формуле, аналогичной (2), должен быть равен $15 \cdot (3,5 - 1) \approx 37,5$, т. е. условием практически полного окисления озоном NO в NO₂ в потоке коксового газа является

$$q \approx 1 + \frac{37,5}{[NO]}. \quad (4)$$

Окисление NO и извлечение избыточного озона в потоке коксового газа заканчивается в промежуток времени, не превышающий 1,3 сек. Поэтому увеличение продолжительности пребывания газовой смеси в реакционной зоне не изменяет кинетику указанных процессов и, следовательно, не изменяет значения численного коэффициента в формуле (4). В этом заключается одно из основных отличий формулы (4) от формулы (2), в которой значение численного коэффициента в широком интервале времени обратно пропорционально продолжительности контакта реагентов.

Выводы

1. Достоверность найденного условия полного окисления озоном микроконцентраций NO в NO₂ ($q = 1 + 18,2 / [NO]$ при $T \approx 60^\circ$, $\tau = 1,3$ сек.) подтверждена: а) сходимостью показаний анализатора, измеряющего концентрации NO (после ее окисления в NO₂) и NO₂, дозируемых в газовую смесь независимыми способами, и б) практическим совпадением значений константы скорости реакции окисления, рассчитанной по результатам наших опытов и по результатам опытов Джонстона и Харвея, проведенных в иных условиях.

2. Установлена возможность полного окисления озоном микроконцентраций NO в NO₂ при нормальной температуре в потоке газовой смеси, содержащей другие легко окисляемые озоном макроконцентрации

компонентов. В потоке коксового газа или азотно-этиленовой смеси практически полное окисление озоном микроконцентраций NO в NO₂ достигается при соотношении концентраций реагентов $q \approx 1 + 37,5 / [\text{NO}]$, где [NO] выражена в см³/м³.

Поступила
17.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Борок, Ж. физ. химии, **34**, 272, 1960; Н. J. Johnstone and J. C. Harvey, J. Chem. Phys., **22**, 689, 1954.
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 229.
3. Л. М. Конторович, Заводск. лаборатория, № 11, 1295, 1951.
4. Н. Н. Поляков и П. А. Ходак, Заводск. лаборатория, № 11, 1300, 1951.
5. W. R. Dudden, Inst. Gas. Eng. Communication, № 270; C. A., 39, 2267, 1945; Gas World, 122, 276, 1945.
6. J. Pierrain, Chem. Ind., **70**, 189, 1953.
7. М. Т. Борок, Заводск. лаборатория, № 12, 1420, 1957.
8. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, ГНТИХ.Л, 1954, стр. 332.
9. Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, **26**, 454, 1952.
10. M. D. Thomas et al., Anal. Chem., **28**, 1810, 1956.

OXIDATION OF MICROCONCENTRATIONS OF NITRIC OXIDE TO NITROGEN PEROXIDE IN A GAS FLOW. II.

M. T. Borok (Leningrad)

Summary

The results are presented of tests on the completeness of the oxidation of NO to NO₂ by ozone and on the validity of the formula $(q = 1 + \frac{18.2}{[\text{NO}]})$ which determined the ratio of the reagent concentrations necessary for completion of the reaction under given conditions. The calculated and measured values have been found to be in approximate agreement. The rate constants of the reaction $(k_{\text{NO}} \approx 0.28 \frac{\text{M}^3}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}})$ calculated from the author's data have been found to be sufficiently close to the values $(k_{\text{NO}} \approx 0.65 \frac{\text{M}^3}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}})$ calculated from the data of Johnstone and Harvey obtained under entirely different conditions. The oxidation of NO to NO₂ in a flow of coke oven gas is possible on very small increase in oxidizer concentration, inasmuch as the rate of consumption of ozone for the oxidation of microconcentrations of NO and of macroconcentrations of ethylene is about the same. Under such conditions the existence of a second source of rapid ozone consumption, leading to quick removal of excess ozone simplifies the oxidation of NO to NO₂ since it does away with the necessity of warming the reaction zone. The ratio of initial O₃ and NO concentrations required for complete oxidation of NO in coke oven gas or nitrogen-ethylene mixture may be calculated according to the formula $q \approx 1 + \frac{37.5}{[\text{NO}]}$.

О СТРУКТУРНОМ ТРАВЛЕНИИ В ПРОЦЕССЕ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ

В. И. Шевченко и Е. Н. Алпатов

В настоящее время существуют противоречивые взгляды на роль травления в процессе электролитической полировки металлов. Так, В. И. Лайнер [1] и другие высказывают мнение, что при электрополировке процессы структурного травления отсутствуют, а, согласно Г. С. Воздвиженскому [2], ведущим процессом электрополировки является микроэлектрохимическое травление поверхности металла и первоочередное растворение наиболее активных ее элементов. П. М. Федаш и В. П. Галушко [3] показали, что необходимым условием для осуществления электрополировки металлов является подавление неодинаковой скорости растворения электрохимически неравноценных элементов поверхности анода.

В настоящей работе приведены некоторые данные по изучению структурного травления в процессе электрополировки нержавеющей стали аустенитного и ферритного классов в концентрированной азотной кислоте.

Для подобных исследований нами [4] предложена установка и разработана методика микроисследования металлических поверхностей при увеличениях до 450 раз, которая отличается от ранее описанных [5, 6] тем, что производится обработка ограниченного участка на вертикальной поверхности образца, помещенного в камеру, изолированной от микроскопа. Применение закрытой камеры позволяет производить электролитическую обработку в агрессивных электролитах.

Прямое наблюдение через микроскоп за обрабатываемой поверхностью дает возможность проследить за структурными изменениями, происходящими на поверхности анода в процессе электролитической полировки.

Экспериментальная часть

Изучение структурных изменений поверхности анода в процессе электрополировки проводилось на образцах из нержавеющей стали аустенитного (1X18H9T) и ферритного (X25T) классов в концентрированной азотной кислоте. В частности, исследовалось подавление структурного травления в процессе электрополировки.

Образцы исследуемых сталей в защитном патроне помещались в рабочую камеру, где производилась электрополировка с непосредственным наблюдением за обрабатываемой поверхностью при увеличениях до 450 раз. Наблюдение через микроскоп дополнялось фотографированием обрабатываемой поверхности при помощи фотокамеры «Зенит-С».

Электрополировка исследуемых сталей при анодной плотности тока $D_a = 55 \div 65 \text{ а/дм}^2$ ($V = 2,5 - 3,0 \text{ в}$) происходит практически без газовыделения, что благоприятствует прямому наблюдению за поверхностью анода.

На рис. 1—4 представлены микрофотографии, полученные в процессе электрополировки стали 1X18H9T в концентрированной азотной кислоте.

При полировке шлифованного образца при $D_a = 50 \text{ а/дм}^2$ в начальный период после замыкания цепи идет процесс травления (рис. 1, а, б); поверхность анода темнеет, и риски от шлифовки пересекаются границами

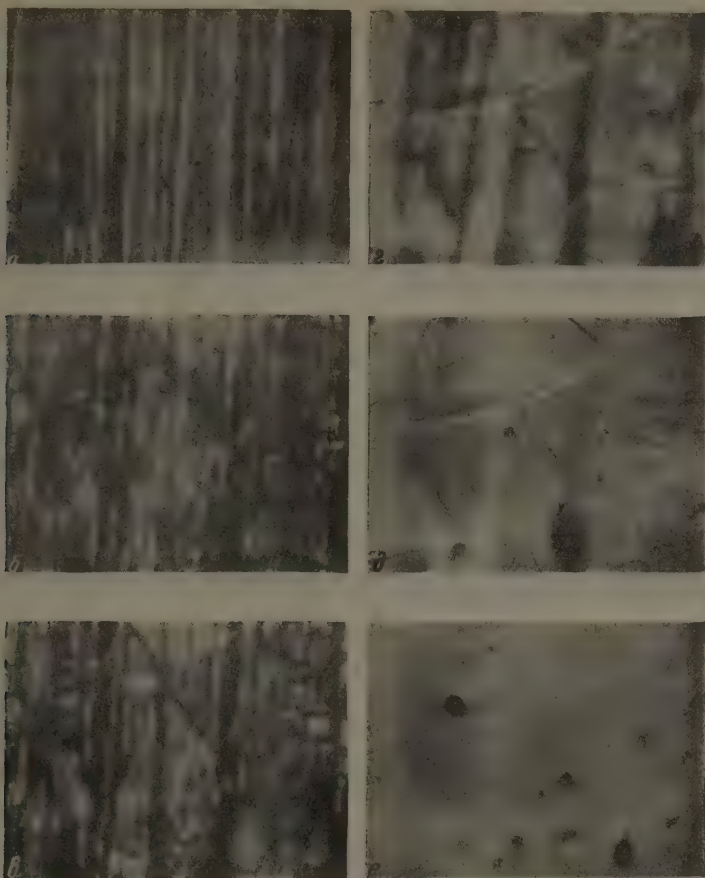


Рис. 1. Анодное растворение стали IX18H9T в концентрированной HNO_3 при $D_a = 50 \text{ A/dm}^2$. Вид поверхности после пропуска тока в течение ($\times 300$): а — 0 сек. (исходная); б — 20 сек.; в — 50 сек.; г — 2 мин.; д — 3 мин.; е — после увеличения плотности тока до $D_a = 60 \text{ A/dm}^2$ и обработки в течение 60 сек.

зерен. После образования пассивирующей пленки желтого цвета поверхность анода начинает светлеть. Процесс сглаживания шлифовочных рисок при $D_a = 50 \text{ A/dm}^2$ сопровождается выявлением структуры анода (рис. 1, в, г), и полированная поверхность выполнена рельефными гранями кристаллитов (рис. 1, д). В этом случае плотность тока на аноде, соответствующая предельной для шлифовочных неровностей текстурированного слоя и приводящая к их сглаживанию, недостаточна для осуществления равномерного растворения электрохимически неравноценных граней кристаллитов аустенита, выходящих на поверхность анода. При повышении плотности тока до $D_a = 60 \text{ A/dm}^2$ происходит исчезновение структурного рельефа поверхности анода (рис. 1, е). Таким образом, плотность тока, соответствующая $D_a = 60 \text{ A/dm}^2$, является предельной; в этом случае плотности тока на различных гранях кристаллитов аустенита одинаковы, что приводит к сглаживанию поверхности анода.

Полировка шлифованного образца при $D_a = 55\text{--}60 \text{ A/dm}^2$ после травления в начальный период процесса приводит к сглаживанию рисок ме-

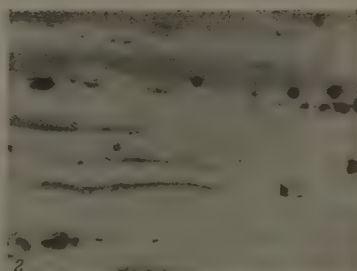
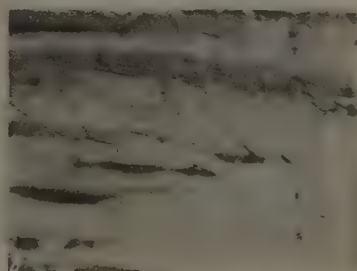
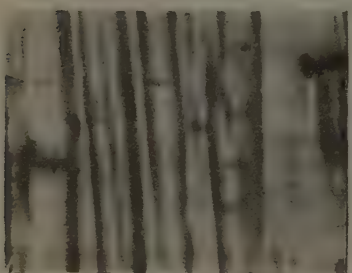
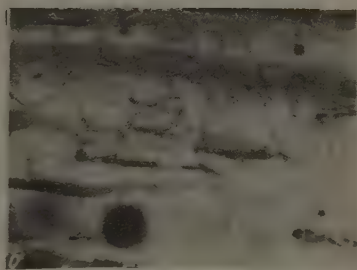
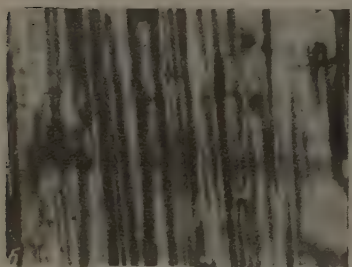
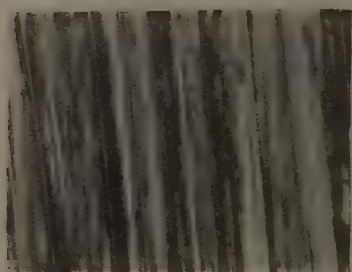


Рис. 2

Рис. 4

Рис. 2. Анодное растворение стали IX18H9T в концентрированной HNO_3 при $D_a = 55 \text{ а/см}^2$. Вид поверхности после пропускания тока в течение ($\times 300$): а — 0 сек. (исходная); б — 40 сек.; в — 2 мин.; г — 3 мин.

Рис. 4. Структурное травление и его подавление в процессе электрополировки стали IX18H9T в концентрированной HNO_3 при $D_a = 55 \text{ а/см}^2$. Вид полированной поверхности (X250): а — после отключения тока на 10 сек.; б — через 15 сек.; в — после возобновления полировки; г — через 20 сек.; д — через 30 сек.

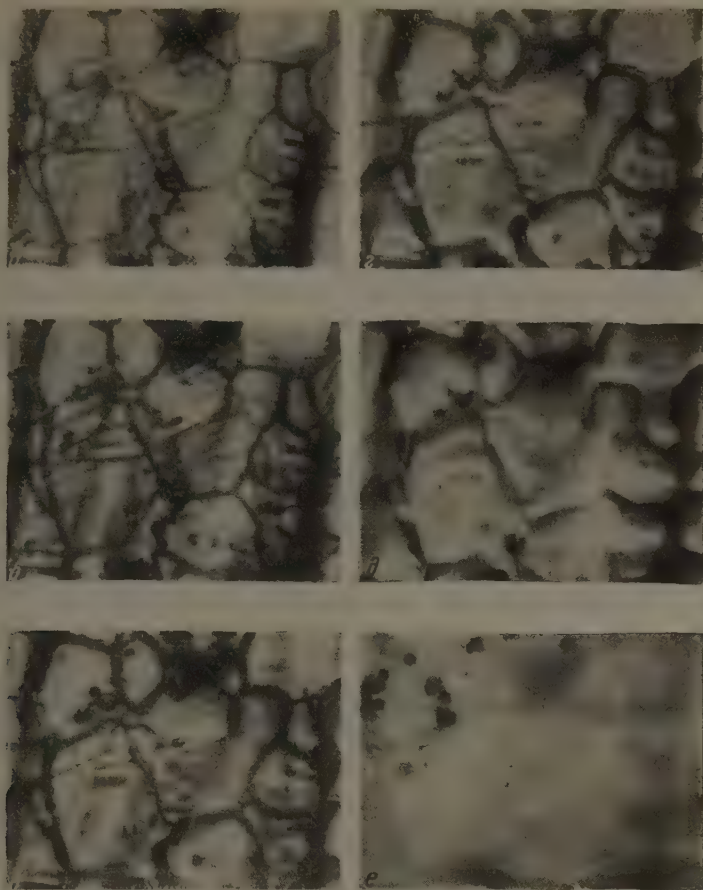


Рис. 3. Анодное растворение стали IX18H9T в концентрированной HNO_3 при $D_a = 55 \text{ A/dm}^2$. Вид поверхности после пропускания тока в течение ($\times 300$): а — 0 сек. (исходная); б — 10 сек.; в — 30 сек.; г — 40 сек.; д — 60 сек.; е — 1 мин. 40 сек.

ханической шлифовки без выявления структуры анода (рис. 2, а—д).

На рис. 3, а—е приведены микрофотографии, полученные в процессе электрополировки при $D_a = 55 \text{ A/dm}^2$. Перед электрополировкой поверхность анода была протравлена при $D_a = 5 \text{ A/dm}^2$ в течение 2 мин. (рис. 3, б).

При электрополировке травленной поверхности в начальный период из-за неравномерного распределения тока по поверхности анода происходит развитие процесса травления в пограничных областях (рис. 3, б), которые являются наиболее активными элементами поверхности анода. После наступления пассивации и выравнивания плотностей тока на различных участках анода начинается осветление полируемой поверхности анода с отделением пленок, возникших при травлении. Выявленные ранее границы кристаллитов, превратившиеся в темные пограничные области, начинают светлеть (рис. 3, в). Пограничные участки выступают в виде рельефа (рис. 3, г) и постепенно сглаживаются в процессе анодного растворения (рис. 3, е).

Если процесс электрополировки прервать на короткий срок (обесто-

чить камеру на 2—3 сек.), то при повторном включении тока процесс продолжается без каких-либо структурных изменений на поверхности анода. Отсутствие структурного травления свидетельствует о том, что обесточивание ванны на короткий промежуток времени не нарушает пассивации анода. Если процесс электрополировки прервать на более длительное время, то при возобновлении процесса в начальный период наблюдается структурное травление поверхности анода (рис. 4, а—г), которое подавляется с наступлением пассивации анода.

Таким образом, из приведенных результатов наблюдений за электрополировкой стали 1Х18Н9Т в концентрированной азотной кислоте видно, что при потенциале, соответствующем предельной плотности тока ($55\text{--}60\text{ а/дм}^2$), процесс полировки протекает в две стадии: в начальный период до наступления пассивации (из-за неравномерного распределения тока по поверхности анода) происходит травление более активных элементов поверхности, и после выравнивания плотности тока на химически неравноценных составляющих происходит равномерное растворение металла (собственно полировка).

В работе также исследовались структурные изменения на поверхности анода из стали Х25Т ферритного класса в процессе электрополировки в концентрированной азотной кислоте. На основании проведенных наблюдений можно отметить, что процесс полировки стали Х25Т осуществляется при потенциале, соответствующем плотности тока $D_a = 60\text{--}65\text{ а/дм}^2$, и сопровождается структурными изменениями на поверхности анода, подобными наблюдаемым в процессе полировки стали 1Х18Н9Т.

Выводы

При электролитической полировке сталей аустенитного и ферритного классов в концентрированной азотной кислоте наблюдается подавление структурного травления в области предельных плотностей тока, что подтверждает выводы [7].

Поступила
19.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947.
2. Г. С. Воздвиженский, Ж. техн. физ., 25, 403, 1948.
3. П. М. Федаш, В. П. Галушко, Научн. зап. Днепропетр. ун-та, 43, 127, 1953.
4. В. И. Шевченко, Е. Н. Алпатов, Заводск. лаборатория, 1, 77, 1960.
5. F. R ä m m e l e, Technik, 1, 46, 1959.
6. I. E r e l b o i n, M. F r o m e n t, G. N o m a r s k i, Rev. Métallurgie, 55, 3, 260, 1958.
7. С. И. Кричмир, В. П. Галушко, Ж. физ. химии, 30, 578, 1956.

STRUCTURAL ETCHING IN THE PROCESS OF ELECTROLYTIC POLISHING

V. I. Shevchenko and E. N. Alpatov (Dnepropetrovsk)

Summary

The earlier expressed concept (7) of the inhibition of structural etching in electrolytic polishing in the limiting current region has been confirmed by results of experiments on the electropolishing of stainless steels of the class austenite and ferrite, as examples.

ОРТОБАРИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ ПАРОВ ПИРИДИНА И ВОДЫ

Н. Л. Ярым-Агаев, В. Я. Рудин, В. А. Титова
и Е. А. Коган

Ортобарической теплотой смешения компонентов в паре будем называть количество тепла, поглощенного или выделенного при образовании одного моля смеси данного состава в парообразном состоянии из насыщенных паров компонентов, причем давление и состав пара соответствуют насыщенному.

При смешении парообразных компонентов, когда ни один из них не диссоциирует в паре и давление невелико, в отличие от процесса смешения в жидкой фазе, теплота выделяется или поглощается лишь в случае образования или разрушения комплексов.

Экспериментальное определение ортобарической теплоты смешения затруднительно, однако последняя может быть вычислена, если известны интегральные теплоты испарения смесей, теплоты смешения компонентов в жидкой фазе и составы насыщенных паров жидких смесей различного состава. В том случае, когда компоненты не взаимодействуют в паре, т. е. теплота смешения компонентов в паре равна нулю, справедливо уравнение М. С. Вревского [1], которое для интегральных теплот испарения может быть записано следующим образом [2]:

$$\Delta H_{\text{ин}} = \Delta H_1 x_1 + \Delta H_2 x_2 - \Delta H_{\text{см.п}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{ин}}$ — интегральная теплота изотермического испарения, ΔH_1 и ΔH_2 — мольные теплоты испарения компонентов, $\Delta H_{\text{см.п}}$ — теплота образования 1 моля жидкой смеси из жидких компонентов (теплота смешения в жидкой фазе), x_1 и x_2 — мольные доли компонентов в жидкой фазе.

Очевидно, если разность

$$W = \Delta H_{\text{ин}} - \Delta H_1 x_1 - \Delta H_2 x_2 + \Delta H_{\text{см.ж}} \quad (2)$$

не равна нулю, компоненты взаимодействуют в паре, причем чем больше W , тем больше тепловой эффект взаимодействия парообразных компонентов.

Пусть испарению подвергается n молей вещества, тогда количество тепла, необходимое для испарения, равно $\Delta H_{\text{ин}} n$. Производная этой величины по числу молей, т. е. $d\Delta H_{\text{ин}} n / dn$, очевидно, равна дифференциальной теплоте испарения $\Delta H_{\text{д}}$. Ясно, что

$$\Delta H_{\text{д}} = \frac{d(\Delta H_{\text{ин}} n)}{dn} = \Delta H_{\text{ин}} + n \frac{d\Delta H_{\text{ин}}}{dn}. \quad (3)$$

Ранее [3] нами для характеристики процесса испарения жидкости было использовано соотношение

$$\frac{dn}{n} = \frac{dx_1}{y_1 - x_1}$$

(y_1 — мольная доля первого компонента в паре), которое дает возможность преобразовать (3) и представить его в виде

$$\Delta H_{\text{д}} = \Delta H_{\text{ин}} + (y_1 - x_1) \frac{d\Delta H_{\text{ин}}}{dx_1}. \quad (4)$$

Рассмотрим следующий цикл: 1) испаряется 1 моль смеси из большого количества ее, так что состав жидкой фазы не меняется: тепловой эффект при этом равен $\Delta H_{\text{д}}$; 2) образовавшийся 1 моль пара разделяется на компоненты, получается y_1 моль 1-го и y_2 моль 2-го компонентов, процесс сопровождается тепловым эффектом, равным по величине и противоположным по знаку ортобарической теплоте смешения компонентов в паре $-\Delta H_{\text{см.п}}$; 3) производится конденсация паров компонентов, тепловые эффекты для первого и второго компонентов соответственно равны $-\Delta H_{1y_1}$ и $-\Delta H_{2y_2}$; 4) y_1 моль первого и y_2 моль второго жидких компонентов вводятся в исходную жидкую смесь, процесс сопровождается соответственно тепловыми эффектами $\Delta \bar{H}_{1y_1}$ и $\Delta \bar{H}_{2y_2}$, где $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$ — парциальные теплоты растворения компонентов в жидкой смеси, определяемые соотношениями

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta H_{\text{см.ж}} + x_2 \frac{d\Delta H_{\text{см.ж}}}{dx_1}, \quad (5)$$

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta H_{\text{см.ж}} - x_1 \frac{d\Delta H_{\text{см.ж}}}{dx_1}. \quad (6)$$

Поскольку цикл завершен, можно написать

$$\Delta H_{\text{д}} - \Delta H_{\text{см.п}} - y_1 \Delta H_1 - y_2 \Delta H_2 + y_1 \Delta \bar{H}_1 + y_2 \Delta \bar{H}_2 = 0$$

или, согласно (5) и (6),

$$\Delta H_{\text{см.п}} = \Delta H_{\text{д}} - y_1 \Delta H_1 - y_2 \Delta H_2 + \Delta H_{\text{см.ж}} + (y_1 - x_1) \frac{d\Delta H_{\text{см.ж}}}{dx_1}, \quad (7)$$

так как

$$y_1 x_2 - x_1 y_2 = y_1 - x_1.$$

После подстановки (4) в (7) получится

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см.п}} = & \Delta H_{\text{ин}} - y_1 \Delta H_1 - y_2 \Delta H_2 + \Delta H_{\text{см.ж}} + \\ & + (y_1 - x_1) \frac{d(\Delta H_{\text{ин}} + \Delta H_{\text{см.ж}})}{dx_1}. \end{aligned} \quad (8)$$

В (8) можно ввести величину W из (2), заменив $\Delta H_{\text{ин}}$ и $\Delta H_{\text{ин}} + \Delta H_{\text{см.ж}}$ под знаком производной их значениями.

При этом в результате некоторых преобразований (8) примет вид

$$\Delta H_{\text{см.п}} = W + (y_1 - x_1) \frac{dW}{dx_1}. \quad (9)$$

Соотношение (9) в дальнейшем использовано для подсчета ортобарической теплоты смешения компонентов в паре в системе пиридин — вода.

В этом и в остальных приведенных выше уравнениях первым компонентом будет считаться пиридин, а вторым — вода.

Для подсчета по уравнению (9) ортобарических теплот смешения пиридина и воды в паре были экспериментально определены теплоты испарения, теплоты смешения и составы пара, равновесного с жидкостью в этой системе.

Экспериментальная часть

Пиридин после очистки характеризовался следующими константами: т. кип. при 760 мм рт. ст. $115,35^\circ$, $d_4^{20^\circ} = 0,9826$ г/см³, $n_D^{20^\circ} = 1,5090$. Вторым компонент — вода-бидистиллят.

Интегральная теплота изотермического испарения при 40° экспериментально определялась в адиабатном калориметре по ранее описанному методу [4].

Теплоемкость калориметрической системы определялась по теплоте испарения воды [5]*.

Относительная ошибка опыта имела величину $\sim 0,2\%$, абсолютная ошибка ~ 20 кал. Отклонение начальной температуры опыта, к которой были отнесены теплоты испарения, от 40° составляло в различных опытах $\pm 0,03^\circ$.

Значения интегральных теплот испарения $\Delta H_{\text{ин}}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Мол. доля пиридина в жидкости x_1	Интегральная теплота изотермического испарения $\Delta H_{\text{ин}}$, кал/моль смеси		Мол. доля пиридина в жидкости x_1	Интегральная теплота изотермического испарения $\Delta H_{\text{ин}}$, кал/моль смеси	
	эксперимент.	вычислено по (10)		эксперимент.	вычислено по (10)
0,0000	10354	10354	0,4947	10215	10197
0,1037	10396	10398	0,5904	10106	10082
0,2004	10395	10397	0,6987	9923	9932
0,2952	10360	10362	0,7997	9776	9778
0,3977	10293	10291	1,0000	9454	9454

Изотерма интегральной теплоты испарения имеет максимум, соответствующий 0,14 мол. долей пиридина.

Экспериментальные данные могут быть описаны следующим эмпирическим уравнением:

$$\Delta H_{\text{ин}} = 10354 + 676 x_1 - 2393 x_1^2 + 831 x_1^3. \quad (10)$$

Значения $\Delta H_{\text{ин}}$, вычисленные по уравнению (10), также приведены в табл. 1.

Определение теплот смешения жидких компонентов производилось в адиабатном калориметре [4] после замены в нем сосуда для испарения на смеситель.

Смеситель (рисунок) состоит из стеклянного сосуда 1, в нижнюю утолщенную часть которого наливается один из компонентов. Второй компонент до начала опыта находится в запаянной тонкостенной стеклянной ампуле 2, которая при снятом герметизаторе 3 помещается также в утолщенную часть смесителя.

Во время опыта ампула разбивается бойком 4, который может также перемешивать образовавшуюся смесь, чему способствуют припаянные к нему лопасти 5.

Резиновый герметизатор одним концом плотно прижимается к бойку резиновым кольцом 6, а другим концом — к самому смесителю резиновым кольцом 7, которое одновременно служит упором и поддерживает смеситель в выводной трубке 8 крышки защитной оболочки калориметра 9. Смешение компонентов производится в утолщенной части смесителя, верхняя часть которой опущена на несколько миллиметров ниже уровня калориметрической жидкости (воды).

Теплоемкость калориметрической системы со смесителем К (без жидкости в самом смесителе) определялась методом введения в систему определенного количества электрической энергии.

В процессе смешения температура смеси непрерывно изменяется. Принципиальное значение имеет вопрос о том, к какой температуре должен быть отнесен тепловой эффект смешения.

Рассмотрим с этой целью переход калориметрической системы из первого состояния, в котором она находится до смешения компонентов при температуре T_1 , во второе состояние, в котором она находится при конечной температуре T_2 после смешения компонентов. Изменение энтальпии ΔH при этом переходе можно представить как сумму изменений энтальпий в двух процессах. Первый процесс — нагревание исходных компонентов, массы которых m_1 и m_2 , а удельные теплоемкости соответственно равны c_1 и c_2 , и всех остальных частей калориметрической системы, теплоемкость которых равна K , на величину $T_2^0 - T_1^0 = \Delta T$.

* В статье всюду при выражении количества тепла в калориях использовано соотношение $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ абс. дж}$.

Изменение энтальпии при этом составит

$$\Delta H_1 = \Delta T [m_1 c_1 + m_2 c_2 + K]. \quad (11)$$

Второй процесс — изотермическое смешение компонентов в калориметре при конечной температуре T_2 . Изменение энтальпии в этом процессе обозначим ΔH_2 .

Учитывая, что при протекании процесса в изолированной системе, какой является калориметр, изменение энтальпии равно нулю, можно написать

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = 0. \quad (12)$$

Из уравнений (11) и (12) получим, что

$$\Delta H_2 = -\Delta T [m_1 c_1 + m_2 c_2 + K],$$

а это и есть тепловой эффект смешения при конечной температуре опыта T_2^0 . Как видно, он может быть получен на основе значений теплоемкости компонентов.

При подсчете теплот смешения теплоемкость пиридина была принята равной $0,424 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ [6], а теплоемкость воды — равной $1 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$.

Теплоты смешения были отнесены к конечной температуре опыта, которая в различных опытах была равна $40 \pm 0,08^\circ$.

При подсчетах теплот смешения вводились те же термометрические и калориметрические поправки и поправки на взвешивание, что и при подсчетах теплот испарения [4].

Абсолютная ошибка в определении мольной теплоты смешения составляла $1-2 \text{ кал}$.

Значения мольных теплот смешения сведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что изотерма мольной теплоты смешения должна проходить через минимум, соответствующий $0,44 \text{ мол. долей пиридина}$, и иметь точку перегиба в интервале составов от $0,7$ до $0,8 \text{ мол. долей пиридина}$.

Состав насыщенного пара в системе пиридин — вода исследовался рядом авторов [7, 8, 9].

Полученные данные в значительной степени расходятся между собой, а данные при 40° вообще отсутствуют. В связи с этим нами были приняты исследования состава насыщенного пара в системе пиридин — вода при 40° .

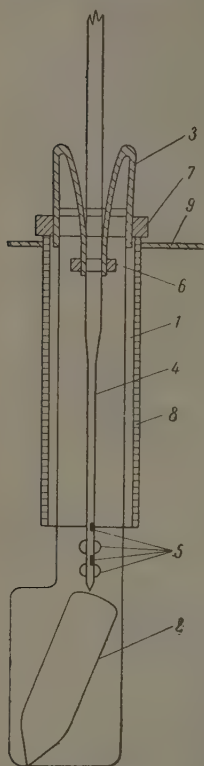
Состав насыщенного пара подсчитывался при помощи установленной зависимости состава жидкости от ее массы в процессе испарения при постоянной температуре [3] (колебания температуры во время опыта не превышали $\pm 0,05^\circ$).

Состав жидкости определялся потенциометрическим титрованием пиридина соляной кислотой.

В качестве индикаторного электрода применялся хингидронный электрод. Этим электродом можно было пользоваться, так как после добавления 5% соляной кислоты, необходимой для оттитрования всего пиридина, среда становилась кислой.

Ошибка при определении состава пара определялась точностью титрования и составляла $0,20-0,25 \text{ вес. \%}$ компонента в смеси.

Данные по составу жидкости и ее насыщенного пара представлены в табл. 3.



Смеситель.

Изотерма системы пиридин—вода характеризуется азеотропной точкой, состав которой соответствует содержанию 25,8 мол. % пиридина, что удовлетворительно совпадает с экстраполированным значением состава, найденным по данным [9] (26,3 мол. %).

Для подсчета ортобарических теплот смешения компонентов в паре по уравнению (9) графической интерполяцией опытных данных были определены значения теплот испарения, теплот смешения и состава пара жидких смесей во всем интервале составов через каждые 0,05 мол. долей пиридина.

Таблица 2

Мол. доля пиридина x_1	Мольная теплота смешения — $\Delta H_{см. ж.}$, кал/моль смеси	Мол. доля пиридина x_1	Мольная теплота смешения — $\Delta H_{см. ж.}$, кал/моль смеси
0,04063	57	0,4950	352
0,08978	119	0,5940	307
0,1213	156	0,7024	221
0,2057	240	0,7652	168
0,2746	300	0,8164	123
0,3023	320	0,9004	55
0,3828	354	0,9483	27
0,4339	364		

Таблица 3

Мол. доля пиридина в жидкости x_1	Мол. доля пиридина в паре y_1	Мол. доля пиридина в жидкости x_1	Мол. доля пиридина в паре y_1	Мол. доля пиридина в жидкости x_1	Мол. доля пиридина в паре y_1
0,0000	0,0000	0,2984	0,2854	0,6919	0,6336
0,0252	0,0867	0,3512	0,3238	0,7452	0,6819
0,0550	0,1640	0,3961	0,3578	0,7764	0,7104
0,0945	0,1858	0,4377	0,3949	0,8368	0,7683
0,1554	0,2026	0,5048	0,4558	0,9025	0,8442
0,1981	0,2221	0,5495	0,4937	0,9473	0,9002
0,2139	0,2312	0,6045	0,5473	1,0000	1,0000
0,2704	0,2652	0,6399	0,5822		

Таблица 4

Мол. доля пиридина в жидкости x_1	Мол. доля пиридина в паре y_1	Ортобарическая теплота смешения в паре $\Delta H_{см. п.}$, кал/моль смеси	Мол. доля пиридина в жидкости x_1	Мол. доля пиридина в паре y_1	Ортобарическая теплота смешения в паре $\Delta H_{см. п.}$, кал/моль смеси
0,20	0,223	—19	0,55	0,496	—62
0,25	0,253	—30	0,60	0,545	—56
0,30	0,287	—42	0,65	0,592	—49
0,35	0,323	—52	0,70	0,641	—40
0,40	0,362	—58	0,75	0,686	—31
0,45	0,406	—66	0,80	0,732	—18
0,50	0,451	—66			

По этим данным подсчитывались величины W для различных составов жидкой фазы. Эти значения сглаживались при помощи кривой. При помощи той же кривой находились значения dW/dx_1 графическим дифференцированием.

Значения ортобарических теплот смешения при 40° представлены в табл. 4.

В табл. 4 ортобарические теплоты смешения компонентов в паре, содержащем меньше 0,22 и больше 0,73 мол. долей пиридина, не приводятся, так как их значения не превышают величины абсолютной ошибки опыта.

Как видно из табл. 4, изотерма ортобарических теплот смешения пиридина и воды в паре должна проходить через минимум, соответствующий 0,43 мол. долей пиридина.

Тот факт, что при смешении компонентов в паре выделяется теплота, свидетельствует об образовании гидрата пиридина в парообразной фазе.

Выводы

1. Выведено уравнение для подсчета ортобарической теплоты смешения компонентов в паре, если известны интегральная теплота испарения, теплота смешения компонентов в жидкой фазе и состав насыщенного пара.

2. Экспериментально определены теплоты испарения, теплоты смешения жидких компонентов, составы насыщенного пара в системе пиридин — вода при 40°.

3. Подсчитаны ортобарические теплоты смешения компонентов в паре в системе пиридин — вода при 40°.

4. В смеси паров пиридина и воды образуется гидрат пиридина.

Индустриальный институт
Донецкий политехнический институт

Поступила
19.II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Вревский, ЖРФХО, сер. хим., 61, 1874, 1929.
2. Н. Л. Ярым-Агаев, Ж. физ. химии, 24, 988, 1950.
3. Н. Л. Ярым-Агаев, Е. А. Коган, Ж. физ. химии, 30, 2510, 1956.
4. Н. Л. Ярым-Агаев, Н. Н. Феодосьев, К. Г. Скориков, Ж. физ. химии, 23, 1257, 1949.
5. М. П. Вукалович, Термодинамические свойства воды и водяного пара, Машгиз, М., 1958.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Госхимиздат, 1955.
7. Справочник по равновесию между жидкостью и паром, Госхимиздат, 1957, стр. 80.
8. J. Zawidzki, Z. phys. Chem., 35, 129, 1900.
9. N. Jbl, G. Dändliker, G. Trümpler, Helv. chim. acta, 37, 1661, 1954.

ORTHOBARIC HEATS OF MIXING OF PYRIDINE AND WATER VAPORS

N. L. Yarym-Agaev, V. Ya. Rudin, V. A. Titova and E. A. Kogan (Stalino)

Summary

The orthobaric heat of mixing of the components in the vapor phase is the term given to the amount of heat absorbed or evolved on formation of 1 mole of a mixture of a given composition in the vapor state, from the saturated vapors of the components, the pressure and composition of the mixture corresponding to the saturated. An equation has been proposed for calculating the orthobaric heat of mixing. The orthobaric heats of mixing were calculated for the system pyridine—water from the heats of mixing of the components in the liquid phase, the heats of vaporization and the composition of the saturated vapor at 40°. The evolution of heat on mixing of the component vapors bears witness to the formation of a hydrate of pyridine in the vapor phase.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ ДВУВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. А. Жаркова и Я. И. Герасимов

Для приближенного расчета термодинамических характеристик вольфраматов и молибдатов, для которых нет экспериментальных данных, мы пользовались методом М. Х. Карапетьянца [1].

Имея экспериментальные термодинамические характеристики для вольфрамата цинка [2], мы попытались вычислить термодинамические характеристики для вольфрамата кадмия, предположив, что термодинамические свойства соединений кадмия и цинка связаны линейным уравнением, предложенным М. Х. Карапетьянцем [3]:

$$G_2 = AG_1 + B,$$

где $G_1 = \Delta H_{298}^\circ (\Delta Z_{298}^\circ)$ для соединений цинка, $G_2 = \Delta H_{298}^\circ (\Delta Z_{298}^\circ)$ для соединений кадмия.

Зависимость между известными в литературе величинами $\Delta H_{298}^\circ (\Delta Z_{298}^\circ)$ соединений цинка и $\Delta H_{298}^\circ (\Delta Z_{298}^\circ)$ соединений кадмия приведена на рис. 1, из которого видно, что большинство точек довольно хорошо ложится на прямую. При помощи этой прямой мы рассчитали графически для $GdWO_4$:

$$\Delta H_{298}^\circ = -282 \text{ ккал}, \quad \Delta Z_{298}^\circ = -258 \text{ ккал}.$$

Подобным же образом, путем сравнения величин для соединений стронция и бария, были рассчитаны термодинамические характеристики молибдата бария. Данные для $SrMoO_4$ опубликованы нами в работе [4].

Пользуясь прямой, изображенной на рис. 2, мы получили для $BaMoO_4$:

$$\Delta H_{298}^\circ = -375 \text{ ккал}, \quad \Delta Z_{298}^\circ = -350 \text{ ккал}.$$

В справочной литературе [7] для ΔH_{298}° $BaMoO_4$ приводится величина $-373,8 \text{ ккал}$. Она достаточно близка к рассчитанной нами.

Используя метод М. Х. Карапетьянца, мы попытались связать величины ΔZ_{298}° и ΔH_{298}° для вольфраматов*, молибдатов и сульфатов двувалентных металлов.

Методом наименьших квадратов для прямой, изображенной на рис. 3, получено уравнение

$$\Delta Z_{298}^\circ = 1,001 \Delta H_{298}^\circ + 25,87, \quad (1)$$

которое охватывает опытные данные в среднем с точностью $\pm 0,7 \text{ ккал}$.

М. Х. Карапетьянцем [1] для реакции



* ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° для $MnWO_4$ были вычислены нами на основании опытных данных, полученных в нашей лаборатории [5, 6].

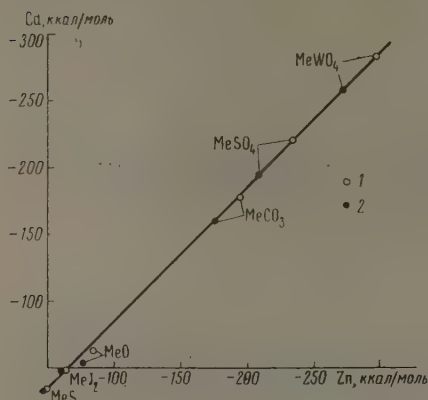


Рис. 1. Сравнение термодинамических характеристик соединений цинка и кадмия: 1 — ΔH_{298}° ; 2 — ΔZ_{298}°

Рис. 2. Сравнение термодинамических характеристик соединений стронция и бария: 1 — ΔH_{298}° ; 2 — ΔZ_{298}°

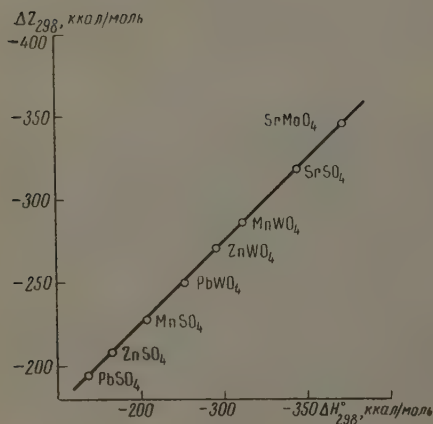
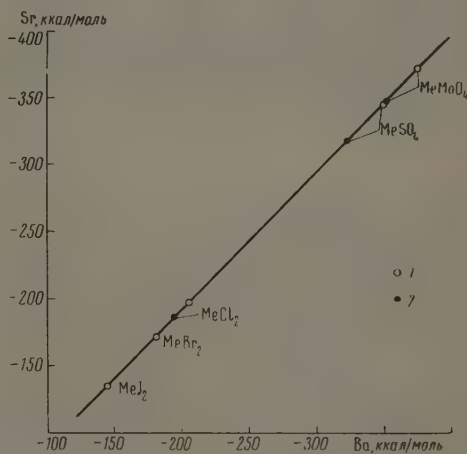


Рис. 3. Зависимость между ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° вольфрамов, молибдатов и сульфатов двухвалентных металлов

предложено уравнение

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 0,990 \Delta H_{298}^{\circ} + 23,53.$$

Величины ΔZ_{298}° , рассчитанные по уравнению М. Х. Карапетьянца, отличаются от величин ΔZ_{298}° , рассчитанных по нашему уравнению, в среднем на 0,3 ккал (по абсолютной величине).

На рис. 4 проведено сравнение термодинамических функций сульфатов, с одной стороны, и молибдатов и вольфраматов — с другой.

Прямые, изображенные на рисунке, построены по данным [7] *: верхняя прямая относится к молибдатам, нижняя — к вольфраматам. Уравнения прямых имеют вид:

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\pm 0,8 \text{ ккал}) (\text{MeMoO}_4) = 0,889 \Delta H_{298}^{\circ} (\text{MeSO}_4) - 62,07, \quad (2)$$

$$\Delta Z_{298}^{\circ} (\text{MeMoO}_4) = 0,889 \Delta Z_{298}^{\circ} (\text{MeSO}_4) - 62,07, \quad (3)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\pm 3 \text{ ккал}) (\text{MeWO}_4) = 0,937 \Delta H_{298}^{\circ} (\text{MeSO}_4) - 74,92, \quad (4)$$

$$\Delta Z_{298}^{\circ} (\text{MeWO}_4) = 0,937 \Delta Z_{298}^{\circ} (\text{MeSO}_4) - 74,92. \quad (5)$$

Мы рассчитали при помощи этих уравнений термодинамические характеристики PbWO_4 , ZnWO_4 и SrMoO_4 и сравнили полученные результаты с экспериментальными данными [2, 4, 8] (табл. 1).

Таблица 1

Соединение	ΔH_{298}° , ккал, опыт	ΔH_{298}° , ккал, рассчит. по (2)–(4)	ΔZ_{298}° , ккал, опыт	ΔZ_{298}° , ккал, рассчит. по (3), (5)
PbWO_4	–277,0	–280,6	–250,0	–256,6
ZnWO_4	–295,8	–294,0	–270,4	–270,1
SrMoO_4	–372,2	–369,1	–346,2	–345,6

Разница между рассчитанными и опытными величинами не превышает 3 ккал (по абсолютной величине) и только в одном случае для ΔZ_{298}° вольфрамата свинца она равна 6,6 ккал.

Вольфраматы железа, кобальта и никеля изучались в нашей лаборатории [9–11], но рассчитать термодинамические характеристики реакций образования этих солей было нельзя из-за отсутствия данных для интерметаллических соединений Fe_7W_6 , Co_7W_6 и Ni_4W . Мы рассчитали термодинамические характеристики FeWO_4 из сравнения свойств соединений двухвалентных марганца и железа (рис. 5). Для FeWO_4 получено: $\Delta H_{298}^{\circ} = -276$ ккал, $\Delta Z_{298}^{\circ} = -252$ ккал.

Из сравнения термодинамических свойств соединений никеля и кобальта были рассчитаны ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° для вольфрамата кобальта (рис. 6). Величина $\Delta H_{298}^{\circ} = -271,0$ ккал для вольфрамата никеля получена в нашей лаборатории из калориметрических данных [12]; $\Delta Z_{298}^{\circ} = -244,8$ ккал для NiWO_4 мы рассчитали по уравнению (1) Найдено для CoWO_4 : $\Delta H_{298}^{\circ} = -263$ ккал, $\Delta Z_{298}^{\circ} = -239$ ккал.

Термодинамические характеристики вольфраматов кадмия, железа, никеля и кобальта и молибдата бария можно рассчитать также и по уравнениям (4) и (5). В табл. 2 приведены данные, полученные для вышеуказанных вольфраматов двумя способами.

* Величины ΔZ_{298}° рассчитаны нами по уравнению (1); для MnWO_4 , ΔZ_{298}° и ΔH_{298}° — рассчитаны из данных [5, 6].

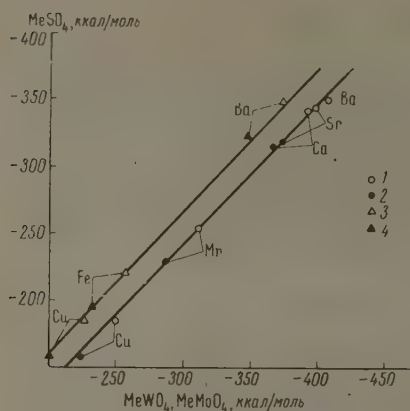


Рис. 4. Сравнение термодинамических характеристик сульфатов с термодинамическими характеристиками вольфраматов и молибдатов: 1 — $\Delta \bar{H}_{298}^{\circ}$, 2 — $\Delta \bar{Z}_{298}^{\circ}$ вольфраматов; 3 — $\Delta \bar{H}_{298}^{\circ}$; 4 — $\Delta \bar{Z}_{298}^{\circ}$ молибдатов

Рис. 5. Сравнение термодинамических характеристик соединений марганца и железа:

1 — $\Delta \bar{H}_{298}^{\circ}$; 2 — $\Delta \bar{Z}_{298}^{\circ}$

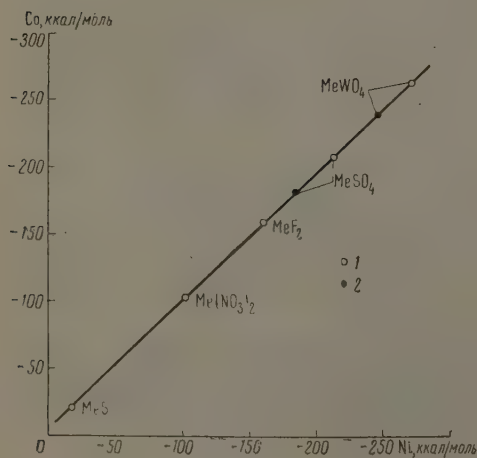
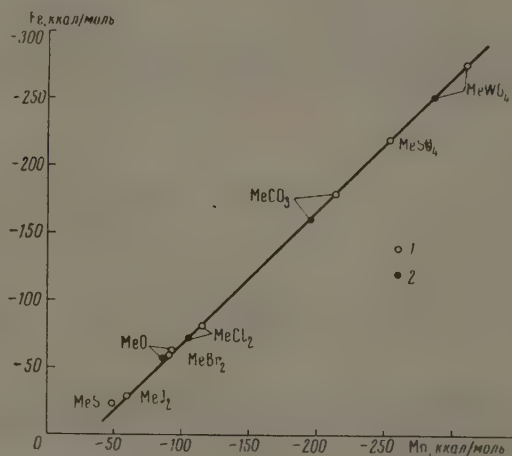


Рис. 6. Сравнение термодинамических характеристик соединений никеля и кобальта 1 — $\Delta \bar{H}_{298}^{\circ}$; 2 — $\Delta \bar{Z}_{298}^{\circ}$

Совпадение результатов, полученных разными способами для вольфрамата кадмия и молибдата бария, хорошее; для вольфрамов железа и кобальта — значительно хуже. Причиной больших расхождений в величинах ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° для вольфрамов кобальта и железа может быть меньшая точность в определении термодинамических характеристик их сульфатов.

Таблица 2

Соединение	ΔH_{298}° , ккал, опред. графически	ΔH_{298}° , ккал, рассч. по (4)	ΔZ_{298}° , ккал, опред. графически	ΔZ_{298}° , ккал, рассч. по (5)
GdWO ₄	—282	—282,3	—258	—258,5
FeWO ₄	—276	—281,5	—252	—
CoWO ₄	—263	—269,3	—239	—245,5
BaMoO ₄	—375	—373,4	—350	—349,6

Таблица 3

Соединение	Рассчитано		Данные [7], ΔH_{298}° , ккал.	Соединение	Рассчитано		Данные [7], ΔH_{298}° , ккал.
	ΔH_{298}° , ккал.	ΔZ_{298}° , ккал.			ΔH_{298}° , ккал.	ΔZ_{298}° , ккал.	
BeWO ₄	—342,9	—318,9	—	CdMoO ₄	—261,1	—238,3	—
MgWO ₄	—361,1	—337,7	—	PbMoO ₄	—257,2	—236,4	—265,8
BaWO ₄	—403,0	—377,9	—407,7	MnMoO ₄	—290,7	—267,5	—
RaWO ₄	—404,7	—380,4	—	FeMoO ₄	—258,1	—235,3	—257,5
BeMoO ₄	—316,3	—293,6	—	CoMoO ₄	—246,6	—224,0	—
MgMoO ₄	—336,5	—314,3	—	NiMoO ₄	—251,5	—226,5	—
CaMoO ₄	—369,9	—345,8	—	CuWO ₄	—247,3	—223,1	—250,0
RaMoO ₄	—375,0	—351,9	—	CuMoO ₄	—225,7	—202,7	—226,6
ZnMoO ₄	—272,4	—249,4	—				

Для вольфрамата никеля по уравнениям (4) и (5) получено: $\Delta H_{298}^\circ = -274,5$ ккал, $\Delta Z_{298}^\circ = -248,1$ ккал.

Величина $\Delta H_{298}^\circ = -274,5$ ккал, рассчитанная по уравнению (4), близка к опытной величине $\Delta H_{298}^\circ = -271,0$ ккал, а величина $\Delta Z_{298}^\circ = -248,1$ ккал, рассчитанная по уравнению (5), близка к значению $\Delta Z_{298}^\circ = -244,8$ ккал, полученному по уравнению (1). Для SrWO₄ ΔH_{298}° приводится в справочной литературе; она равна —398,3 ккал; ΔZ_{298}° мы вычислили по уравнению (1) и получили для SrWO₄: $\Delta Z_{298}^\circ = -372,8$ ккал.

Значения ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° , вычисленные из термодинамических характеристик для сульфата стронция, следующие: $\Delta H_{298}^\circ = -398,2$ ккал, $\Delta Z_{298}^\circ = -373,7$ ккал.

Совпадение, как видно из приведенных выше данных, хорошее.

Так как теплоемкости вольфрамов кадмия, стронция, никеля и молибдата бария измерены нами и опубликованы в работах [13—14], мы можем рекомендовать для приближенного расчета свободных энергий образования этих соединений из элементов при любой температуре (Z_T) следующие уравнения:

$$\Delta Z_T^\circ(\text{CdWO}_4) = -282,3 + 79,86T - T(0,17M_0 + 11,34M_1 + 1,8M_{-2}),$$

$$\Delta Z_T^\circ(\text{SrWO}_4) = -398,2 + 82,21T - T(0,77M_0 + 6,25M_1 + 1,8M_{-2}),$$

$$\Delta Z_T^\circ(\text{NiWO}_4) = -271,0 + 87,92T - T(-0,66M_0 + 6,93M_1 + 1,8M_{-2}),$$

$$\Delta Z_T^\circ(\text{BaMoO}_4) = -373,4 + 79,86T - T(-1,76M_0 + 10,61M_1 + 2,147M_{-2}),$$

где M_0 , M_1 и M_{-2} — коэффициенты М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана [15].

Для ΔZ_T° вольфрамата кобальта, теплоемкость которого измерена в нашей лаборатории [6], мы предлагаем следующее приближенное уравнение, исходя из средних значений ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° , полученных нами двумя способами расчета:

$$\Delta Z_T^\circ (\text{CoWO}_4) = -266,2 + 80,20T - T(1,70 M_0 + 5,88M_1 + 1,8M_{-2}).$$

Для ΔZ_T° вольфрамата железа мы не можем рекомендовать подобного уравнения из-за отсутствия данных по теплоемкости FeWO_4 .

В табл. 3 помещены термодинамические характеристики для некоторых неизученных или мало изученных вольфраматов и молибдатов дивалентных металлов, рассчитанные нами при помощи уравнений (1)–(5).

Выводы

1. Предложено уравнение, позволяющее рассчитать ΔZ_{298}° (ΔH_{298}°), если известна величина ΔH_{298}° (ΔZ_{298}°) для вольфраматов, молибдатов и сульфатов дивалентных металлов.

2. Предложены уравнения для расчета термодинамических характеристик вольфраматов и молибдатов дивалентных металлов, если известны термодинамические характеристики сульфатов тех же металлов.

3. Рассчитаны термодинамические характеристики для 23 неизученных или недостаточно изученных экспериментально вольфраматов и молибдатов дивалентных металлов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
22.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 28, 186, 353; Тр. МХТИ, вып. 20, 10, 39, 1955.
2. Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Докл. АН СССР, 128, 992, 1959.
3. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 27, 934, 1953; Ж. физ. химии, 29, 938, 1955.
4. Л. А. Жаркова, Н. И. Лаврентьев, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Докл. АН СССР, 131, 1872, 1960.
5. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, Ж. физ. химии, 25, 93, 1951.
6. Р. М. Яковлева, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 34, 819, 1960.
7. Selected values of chemical thermodynamic properties, Circ. NBS 500, 1952.
8. Л. А. Жаркова, Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Докл. АН СССР, 131, 1130, 1960.
9. Ю. П. Симанов, Т. Н. Резухина, В. А. Морозова и Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, 25, 357, 1951.
10. Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, 25, 305, 1951.
11. Т. Н. Резухина, Г. М. Дугачева, Ю. П. Симанов, Ж. физ. химии, 31, 2206, 1957.
12. З. В. Прошина, Т. Н. Резухина, Ж. неорг. химии, 5, 1016, 1960.
13. Л. А. Жаркова и Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 31, 2278, 1957.
14. Л. А. Жаркова и Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 10, 2233, 1958.
15. М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, Успехи химии, 17, 259, 1948.

APPROXIMATE CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE TUNGSTATES AND MOLYBDATES OF DIVALENT METALS

L. A. Zharkova and Ya. I. Gerasimov (Moscow)

Summary

The thermodynamic characteristics of 23 non- or sparsely investigated tungstates and molybdates of divalent metals have been determined by the comparative calculation method.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОЗОНА
НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛАХ

А. А. Раков и В. И. Веселовский

Изучение кинетики и механизма катодного восстановления озона на различных по своим электрохимическим свойствам металлах может представлять определенный теоретический и практический интерес. Исследование этого процесса позволит более полно понять сущность электрохимического восстановления кислородных соединений, обладающих высоким окислительным потенциалом, и выяснить роль озона в коррозионных процессах.

В литературе имеется мало исследований [1], посвященных механизму катодного восстановления озона в электрохимических системах. В опубликованной нами работе [2] было проведено исследование электрохимического восстановления озона на платиновом электроде, предложен возможный механизм реакции восстановления озона при различных температурных условиях и показана определяющая роль поверхностных соединений платины в этом процессе.

В настоящей работе продолжено дальнейшее изучение процесса электрохимического восстановления озона на различных металлах, обладающих различными электрохимическими свойствами.

Экспериментальная часть

Изучение процесса электрохимического восстановления озона проводилось методом катодной полярографии на неподвижном электроде в приборе, изображенном на рис. 1.

Подвод вещества к электроду осуществлялся путем непрерывной циркуляции электролита, насыщенного озоном определенной концентрации. Скорость вращения магнитной мешалки контролировалась стробоскопическим счетчиком оборотов.

Применяемая в опытах кислота очищалась трехкратной перегонкой. Все растворы кислот готовились на дважды перегнанной воде.

Электродом являлась проволока диаметром 0,3 и 1 мм с видимой поверхностью от 0,05 до 0,15 см². Электрод перед каждым опытом в течение 30 мин. кипятился в концентрированной азотной кислоте, затем тщательно промывался в кипящем бидистилляте. В качестве полярографа применялся электронный потенциометр типа ЭПП-09, приспособленный специально для этих целей. Большим преимуществом этого полярографа являлось то, что полярограмма писалась пером на диаграммной бумаге. При помощи такого прибора скорость поляризации $\Delta\epsilon/\Delta t$ могла меняться в пределах, разрешаемых редуктором, — от 0,25 до 100 мВ/сек.

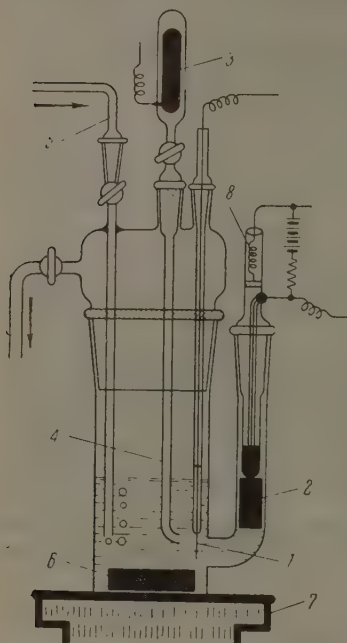
Объем электролита, в котором проводились опыты, не превышал 25 мл. Озон готовился таким же способом, как описано в статье [2]. Как правило, во всех опытах полярограммы снимались от 1,80 в до потенциала выделения водорода и в обратном направлении. В дальнейшем такой порядок снятия полярограмм для удобства изложения экспериментального материала будем называть кривыми прямого и обратного хода.

Все потенциалы, приведенные в тексте, отнесены к потенциалу водородного электрода в том же растворе.

Катодное восстановление озона на золотом электроде. Золото неоднократно являлось объектом всестороннего подробного электрохимического изучения. В ряде работ [3] было исследовано электрохимическое поведение золотого электрода в широком интервале потенциалов. При этом было показано, что при анодной поляризации на электроде образуются поверхностные кислородные со-

единения, в которых кислород обладает различной прочностью связи с металлом и различной активностью.

Взаимодействие озона с золотом в растворе электролитов, по-видимому, следует рассматривать как анодную поляризацию золотого электрода, соответствующую потенциалу озонового электрода [8]. В результате,



по вполне понятным причинам, на электроде будут образовываться поверхностные кислородные соединения золота, способные существовать в этом интервале потенциалов. Поэтому считаем, что процесс катодного восстановления озона на золотом электроде при 25° неизбежно должен быть определенным образом взаимосвязан с явлением хемосорбционного взаимодействия озона и продуктов его разложения с поверхностью электрода. Следовательно, электрохимические свойства образовавшихся поверхностных соединений кислорода с металлом должны определять кинетику и механизм реакции электрохимического восстановления озона.

Наши предположения о механизме катодного восстановления озона,

Рис. 1. Полярграфическая ячейка: 1 — испытуемый электрод, 2 — неполяризуемый электрод, 3 — электрод сравнения, 4 — электролитический ключ, 5 — газопроводящая трубка, 6 — магнитный стержень в стеклянной оболочке, 7 — магнитная мешалка

по-видимому, справедливы только для исследуемой нами области потенциалов. При более катодных потенциалах, при водородном перенапряжении, возможно, что процесс электрохимического восстановления озона будет идти по другому механизму.

На рис. 2 приведены катодные полярограммы восстановления озона в 10N H_2SO_4 , насыщенной озоном (30%) и кислородом (70%) при 25° и вращении магнитной мешалки. Из рис. 2 видно, что полярограмма имеет две волны, характеризующие процесс восстановления озона и кислорода. Озоновые волны на кривых прямого и обратного хода имеют соответственно $\phi_{1/2} = 1,18$ в и $\phi_{1/2} = 1,44$ в. Кислородные волны на кривых прямого и обратного хода имеют соответственно $\phi_{1/2} = 0,47$ в и $\phi_{1/2} = 0,54$ в. Величина предельного диффузионного тока первой волны линейно зависит от концентрации озона в растворе, следовательно, и от концентрации озона в газе, так как известно, что растворимость озона подчиняется закону Генри [4].

Коэффициент наклона $\partial\phi/\partial \lg i$ прямолинейной части озоновых и кислородных волн имеет величину порядка 750 мв и больше.

Как видно из кривых, гистерезисное явление больше выражено у озоновых волн, чем у кислородных. Кратковременное пребывание электрода в области водородного потенциала сдвигает обе волны к более положительным значениям потенциалов. В этом случае процесс восстановления идет как бы при меньшей энергии активации, т. е. с меньшим перенапряжением.

Величина предельного диффузионного тока на кривых прямого и обратного хода остается постоянной и равной для кислорода: $i_d = 10,2$.

$\cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$, для озона: $i_d = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$. Все расчеты плотности тока отнесены к единице видимой поверхности.

Как показали наши опыты, изменение скорости поляризации в 35 раз существенно не сказывается на характере процесса восстановления озона. Так, например, при скорости поляризации 86 мВ/сек полярограммы имеют такие же параметры, как и при 2,5 мВ/сек.

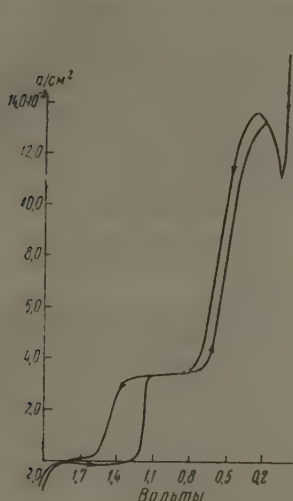


Рис. 2

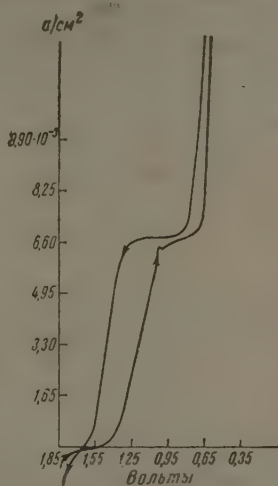


Рис. 3

Рис. 2. Катодные полярограммы, полученные на золотом электроде в 10 N H_2SO_4 , насыщенной озном (30%) и кислородом (70%) при 25°. Скорость поляризации $\Delta v/\Delta t = 2,5 \text{ мВ/сек}$. Скорость вращения магнитной мешалки $m = 1000 \text{ об/мин}$.

Рис. 3. Катодные полярограммы, полученные на золотом электроде в 1 N H_2SO_4 , насыщенной озном (30%) и кислородом (70%) при 25°. Скорость поляризации $\Delta v/\Delta t = 10 \text{ мВ/сек}$. Скорость вращения магнитной мешалки $m = 1000 \text{ об/мин}$.

На рис. 3 представлены полярограммы катодного восстановления озона на золотом электроде в 1N H_2SO_4 при 25°, насыщенной озном (30%) и кислородом (70%). Из данного опыта следует, что изменение концентрации кислоты в 10 раз практически не сказалось на характере процесса катодного восстановления озона и кислорода. В данном случае произошло только увеличение предельного диффузионного тока примерно в два раза, которое вызвано повышением растворимости озона [4] и увеличением диффузии озона и кислорода.

Как и следовало ожидать, процесс катодного восстановления озона в 0,2 N KOH идет иначе, чем в кислоте. В этом случае полярограмма имеет только одну волну с $\varphi_{1/2} = 0,60 \text{ мВ}$ и $\varphi_{1/2} = 0,70 \text{ мВ}$ для прямого и обратного хода. По-видимому, эта волна соответствует процессу восстановления кислорода, так как известно, что озон в щелочных растворах быстро разлагается.

Катодное восстановление озона на палладиевом электроде. Электрохимические свойства палладиевого электрода достаточно хорошо исследованы в области катодных процессов [6]. При этом получен ряд интересных закономерностей об электрохимическом взаимодействии этого металла с водородом, приводящих к образованию водородных соединений палладия, которые определяют электрохимическое поведение этого электрода в катодном процессе.

Изучение электрохимической реакции катодного восстановления озона

на на палладиевом электроде представляет определенный интерес в том смысле, что позволяет полнее раскрыть механизм этого процесса.

Из литературных и наших данных известно, что палладий хорошо электрохимически адсорбирует водород и кислород с образованием поверхностных или объемных соединений, которые, как увидим дальше, играют вполне определенную роль в изучаемом нами процессе.

На рис. 4 приведены полярограммы катодного восстановления озона и кислорода на палладиевом электроде в растворе 1N H_2SO_4 , насыщенном озоном (30%) и кислородом (70%) при 25°. Кривые имеют две волны, характеризующие процесс восстановления озона и кислорода. Явление гистерезиса между прямым и обратным ходом полярограмм на палладиевом электроде выражено значительно слабее, чем на платине и золоте. В данном случае озоновые и кислородные волны при прямом и обратном ходе кривых совпадают.

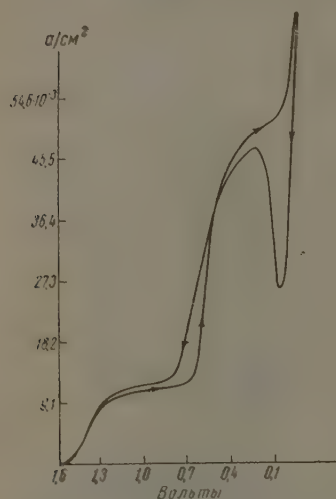


Рис. 4. Катодные полярограммы, полученные на палладиевом электроде в 1 N H_2SO_4 , насыщенном озоном (30%) и кислородом (70%) при 25°. Скорость поляризации 10 мВ/сек. Скорость вращения магнитной мешалки $m = 1000$ об./мин

Потенциал полуволны восстановления озона на палладии равен 1,42 в. Потенциал полуволны восстановления кислорода равен 0,58 и 0,62 в для прямого и обратного хода кривой. Величины предельного диффузионного тока восстановления озона и кислорода соответственно равны $10,9 \cdot 10^{-3}$ и $34,6 \cdot 10^{-3}$ а/см². Следует отметить, что величина наклона $d\phi/d \lg i$ прямолинейной части волны восстановления озона на палладиевом электроде примерно в 2—3 раза меньше, чем на платине и золоте, и равняется 400 мВ.

Обратный ход полярограммы катодного восстановления озона на палладии в первый момент существенно отличается от прямого хода (см. рис. 4). После того как электрод находился небольшое время вблизи потенциала водородного электрода, процесс восстановления озона в

определенном интервале потенциалов (0,00—0,30 в) происходит на электроде, находящемся в пассивном состоянии. Особенно ярко и четко этот процесс пассивации наблюдается на палладиевом электроде. В меньшей степени указанное явление имеет место на платине и золоте. Можно накопить такое количество адсорбированного водорода на палладиевом электроде, что обратный ход полярограммы не воспроизведет прямой. Если, например, палладиевый электрод выдержать при потенциале 0,05 в в течение 5 мин., то обратный ход полярограммы в первый момент времени, начиная от потенциала 0,05 в и 0,20 в, покажет, что ток упал до нуля и ниже, изменив знак на обратный, затем вблизи 0,40 в кривая пойдет во всей области потенциалов до 1,55 в при $i_d = 0$. Следовательно, в этом случае процесс электрохимического восстановления озона и кислорода наблюдаться не будет. Надо полагать, что при указанных условиях на поверхности металла будет происходить обычный химический процесс между озоном и водородом, адсорбированным на электроде, по каталитическому механизму. Процесс этот будет происходить до тех пор, пока не израсходуется весь водород.

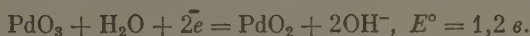
При изучении реакции электрохимического восстановления озона на палладиевом электроде нас, естественно, интересовал вопрос о характере и степени окисления палладия озоном в растворах серной кислоты. Опыты, про-

веденные по окислению палладия электрохимическим путем или озоном в 0,1 *N* и 1,0 *N* H₂SO₄, показали, что эти два способа окисления палладия создают на нем окислы с одинаковыми свойствами.

Кривые заряджения катодного восстановления, снятые на электродах, окисленных озоном, или электрохимически в 0,2 *N* H₂SO₄, имеют две почти горизонтальные задержки: одна находится при потенциале 0,75—0,80 в, другая — при 1,35—1,40 в. Количество кислорода, образующего эти поверхностные или объемные соединения, может меняться в зависимости от условий окисления. По-видимому, окислы, образующиеся на поверхности объемную фазу, находятся в виде соединений типа PdO₂ и PdO₃.

Из литературных данных [8] известно, что трехокись палладия в кислых растворах является очень сильным окислителем.

По данным [10] потенциал системы PdO — PdO₂ равен 0,95 в. Этим же автором был определен потенциал следующей отдельной реакции



Приведенные потенциалы этих реакций довольно близки по своим значениям к потенциалам окислов, образующихся на палладиевом электроде при окислении озоном или электрохимически. По-видимому, это совпадение не является случайным.

Сопоставление электрохимических характеристик, полученных при катодном восстановлении озона на палладиевом электроде с электрохимическими данными, полученными при катодном восстановлении кислородных соединений на палладии, образующихся химическим или электрохимическим путем, заставляет сделать заключение о существовании определенной связи между этими процессами.

Катодное восстановление озона и кислорода на вольфрамовом и танталовом электродах. Вольфрам и тантал интересны тем, что хемосорбированные на их поверхности атомы кислорода вызывают особенно глубокое влияние на их электрохимические свойства. В растворах кислот при анодной поляризации на вольфраме и тантале образуются окисные слои, обладающие ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. Эти окислы обладают униполярной проводимостью; характерной их особенностью является то, что при обычных условиях данные окислы электрохимически не восстанавливаются, что свидетельствует о большой прочности связи кислорода с металлом.

Наше положение о том, что процесс электрохимического восстановления озона и кислорода в интервале потенциалов от 0 до 1,80 в обязан участию в этом процессе поверхностных кислородных соединений электрода, обладающих лабильной формой связи кислорода с металлом (следовательно, электрохимически активных, как мы полагаем), нашло свое подтверждение на таких металлах, как платина, золото, палладий, иридий, родий. Согласно нашим взглядам на вольфрамовом и танталовом электродах, процесс восстановления кислорода и озона не может идти по той причине, что данные металлы имеют на своей поверхности окислы, обладающие большой прочностью связи кислорода с металлом, и поэтому они электрохимически неактивны при обычных условиях.

Для подтверждения этого и были проведены опыты по исследованию процесса катодного восстановления озона и кислорода на вольфрамовом и танталовом электродах.

На рис. 5 приведены катодные полярограммы прямого и обратного хода, снятые на танталовом электроде в 1*N* H₂SO₄, насыщенной озоном (30%) и кислородом (70%). Отсутствие волн на полярограммах несомненно указывает, что процесс восстановления озона и кислорода на танталовом электроде не идет. Такой же вид имеет полярограмма, если вести процесс восстановления одного кислорода.

При восстановлении кислорода на вольфрамовом электроде получаем

полярограмму такого же вида, как изображено на рис. 5. Следовательно, на вольфрамовом электроде процесс восстановления кислорода не идет.

Может сложиться впечатление, что на таких электродах вообще в этой области потенциалов невозможен никакой процесс, так как электрод покрыт окисной пленкой, обладающей свойствами изолятора. Однако это не так. Например, если на таком электроде провести процесс восстановления или окисления трехвалентного железа в двухвалентное и обратно, то на полярограммах получим четкие волны, отвечающие процессу восстановления

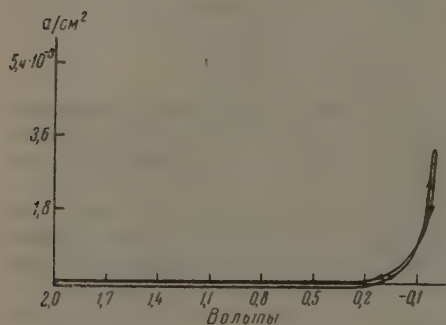


Рис. 5

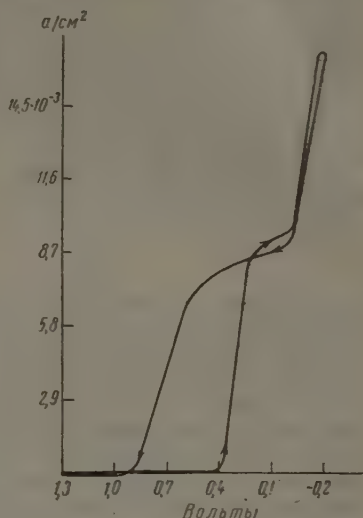


Рис. 6

Рис. 5. Полярограммы катодного восстановления озона на танталовом электроде 1 N H_2SO_4 , насыщенной озонем (30%) и кислородом (70%) при 25°. Скорость поляризации 10 мВ/сек. Скорость вращения магнитной мешалки $m = 1000$ об/мин

Рис. 6. Катодные полярограммы, полученные на вольфрамовом электроде в 1 N H_2SO_4 , насыщенной озонем (30%) и кислородом (70%) при 25°. Скорость поляризации 10 мВ/сек. Скорость вращения магнитной мешалки $m = 1000$ об/мин

или окисления ионов железа. При этом определенные из полярограмм потенциалы полуволны процесса $Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$ будут строго соответствовать значению 0,77 в, полученному из термодинамических данных и определенному экспериментально на других электродах.

Следовательно, если электрохимическая реакция восстановления или окисления не осложнена другими стадиями и весь процесс сводится к элементарному акту разряда, т. е. переносу электронов, то данный процесс на таком типе электрода может иметь место. В том случае, когда электрохимический процесс восстановления или окисления связан с изменением вещественного баланса реагирующей частицы, поверхностные соединения электрода и их свойства будут являться определяющим фактором в электрохимическом процессе.

На рис. 6 приведены полярограммы катодного восстановления озона на вольфрамовом электроде в растворе 1 N H_2SO_4 , насыщенной озонем (30%) и кислородом (70%) при 25°. На полярограммах имеется волна, соответствующая восстановлению озона. Между кривыми прямого и обратного хода наблюдается гистерезис. Потенциал полуволны прямого и обратного хода кривых равен 0,30 и 0,70 в соответственно. Этот сдвиг волн при прямом и обратном ходе кривых следует объяснять различным исходным состоянием поверхности электрода.

Перед снятием кривой прямого хода электрод 5 мин. находился при потенциале 2,00 в, после этого снималась полярограмма.

Кривая обратного хода снималась после того, как электрод некоторое время побыл при потенциале — 0,20 в. Следовательно, в первом случае полярограмма снималась на окисленном электроде, а во втором — на электроде, поверхность которого была в определенной степени восстановлена.

Коэффициент наклона $\partial\varphi/\partial \lg i$ прямолинейной части волны восстановления озона равен 505 мв. Если полярограммы восстановления озона на вольфрамовом электроде снимать от потенциала 1,50—1,30 в, то кривые прямого и обратного хода совпадут. В этом случае потенциал полуволны равен 0,70 в. Выдерживание вольфрамового электрода при потенциале 2,00 в и выше приводит его в пассивное состояние, и поэтому процесс идет с значительным перенапряжением $\varphi_{1/2} = 0,30$ в. Так как исходные состояния электрода при прямом и обратном ходе кривых разные, то это и является причиной, вызывающей появления гистерезиса на полярограммах.

Обсуждение результатов

Полученный экспериментальный материал по катодному восстановлению озона и кислорода на различных металлах указывает на сложный характер электрохимической реакции восстановления этих веществ.

В таблице приведены значения потенциалов полуволны и коэффициент наклона $\partial\varphi/\partial \lg i$ прямолинейной части волны восстановления озона, определенных из полярограмм прямого и обратного хода, снятых на различных металлах в растворе 1N H_2SO_4 при 25°.

В работе [2] было показано, что реакция катодного восстановления озона при 25° на платиновом электроде является необратимой. Приводимая в тексте величина $\varphi_{1/2}$, естественно, не может быть отождествлена с $\varphi_{1/2}$ для обратимого процесса. Однако мы полагаем, что и для необратимого процесса она может являться вполне определенной характеристикой. Весь экспериментальный материал показывает, что потенциал полуволны восстановления озона должен быть связан с процессом образования поверхностных соединений электрода, возникающих при взаимодействии озона с металлом [7] с большой скоростью.

Сравнивая потенциалы процесса катодного восстановления кислородных соединений на платине [5 (а, б, в)], золоте [3], палладии, родии [9] с потенциалом полуволны катодного восстановления озона на этих же металлах, нетрудно заметить, что эти величины равны. По-видимому, это совпадение не является случайным. Имеется, как нам кажется, достаточно экспериментальных фактов, свидетельствующих о вполне определенной связи между указанными электрохимическими процессами.

Приведенные в таблице значения $\varphi_{1/2}$ катодного восстановления озона на различных металлах указывают на существование определенной зависимости этого процесса от природы металла, обусловленной электрохимическими свойствами поверхностных кислородных соединений металла, в основном — прочностью связи кислорода с металлом. Особенно наглядно это положение иллюстрируется опытами на танталовом электроде, на котором процесс катодного восстановления не идет. Известно, что в этой области потенциалов на его поверхности имеются окислы, в которых кислород прочно связан с металлом, и поэтому тантал является пассивным электродом.

Характерной особенностью процесса катодного восстановления озона на всех металлах, которые нами были исследованы, является большой

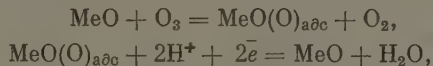
Металлы	Потенциал полуволны $\varphi_{1/2}$, в		Коэффициент наклона $\partial\varphi/\partial \lg i$, мв
	прямого хода	обратного хода	
Платина	1,22	1,36	750—800
Золото	1,20	1,45	600—650
Палладий	1,42	1,42	400
Родий	0,85	1,06	650—810
Родий	1,07	1,20	665—700
Вольфрам	0,30	0,70	505
Тантал	Нет		
	волны		

коэффициент наклона $d\varphi/d \lg i$ прямолинейного участка полярографической волны (таблица). Следует отметить, что с ростом концентрации кислоты увеличивается коэффициент наклона волны. Так, например, в 10N H_2SO_4 эта величина на платиновом электроде равна 1400 и 2200 мВ для прямого и обратного хода полярограммы соответственно. Искключительно большой коэффициент $d\varphi/d \lg i$ указывает на то, что α из кинетического уравнения, характеризующая эффективность воздействия электрического поля на разряжающий ион, очень мала. Следовательно, значительная часть воздействия электрического поля будет сосредоточена на хемосорбированном поверхностном кислородном соединении электрода, участвующем в электрохимическом процессе.

Из наших экспериментальных данных следует, что, когда на поверхности отсутствует хемосорбированный кислород, это вызывает резкое изменение электрохимической кинетики, что особенно ярко выражено на палладиевом электроде, который очень хорошо адсорбирует водород.

Наблюдаемое в наших опытах явление гистерезиса, по-видимому, необходимо связать с участием в этом процессе поверхностных кислородных соединений. Объяснение этому явлению надо искать в хорошо известном экспериментальном факте [5 (а, б)], говорящем о том, что в процессе электрохимической адсорбции кислорода на поверхности металла происходит так называемое явление упрочнения связи кислорода с металлом. Это, по-видимому, и является основной причиной, вызывающей гистерезис.

Совокупность и анализ всего экспериментального материала, полученного по катодному восстановлению озона, на разных по своим электрохимическим свойствам металлах позволяет нам представить этот процесс при 25° в общем виде:



где $\text{MeO}(\text{O})_{\text{адс}}$ обозначает высшее кислородное соединение, образующееся при потенциале озонового электрода ($E^\circ = 2,07$ в) [8].

Экспериментальный материал, изложенный в данной работе и ранее [2], позволяет утверждать, что процесс электрохимического восстановления озона на металлическом электроде при 25° в интервале потенциалов от 1,80 в до потенциала водородного электрода неизбежно должен проходить через стадию хемосорбционного взаимодействия озона с поверхностью металла. Образовавшиеся при этом активные поверхностные соединения будут определять кинетику и механизм катодного процесса.

Поэтому считаем, что теоретическое истолкование процесса катодного восстановления озона и, по-видимому, других кислородных соединений, обладающих высоким окислительным потенциалом, невозможно без учета состояния поверхности электрода и свойств образующихся на нем поверхностных соединений.

Выводы

1. Исследован процесс катодного восстановления озона на различных металлах (золото, палладий, родий, иридий, вольфрам, тантал) в растворах серной кислоты при 25° в интервале потенциалов от 1,80 в до потенциала водородного электрода.

2. Процесс электрохимического восстановления озона зависит от природы металла и состояния поверхности электрода. Определена роль адсорбированного кислорода в катодном процессе.

3. Предложен возможный механизм катодного восстановления озона, заключающийся в том, что в качестве реакции, определяющей скорость процесса, принимается реакция образования и восстановления поверхностных кислородных соединений электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Томашов, З. А. Валиулина, Ж. физ. хим., 26, 417, 1952.
2. К. И. Посова, А. А. Раков, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 33, 549, 1959.
3. Schutt, Walton, Trans. Faraday Soc., 28, 740, 1932; Parsons, Butler, Trans. Faraday Soc., 28, 471, 1932; Schutt, Walton, Trans. Faraday Soc., 29, 1209, 1933; Schutt, Walton, Trans. Faraday Soc., 30, 915, 1934; Armstrong, Butler, Trans. Faraday Soc., 30, 1173, 1934; Schutt, Walton, Trans. Faraday Soc., 31, 636, 1935; Armstrong, Butler, Proc. Roy. Soc., 143, 89, 1934; Clark, Dickinson a. Mair, Trans. Faraday Soc., 55, 1937, 1959; Н. А. Федотов, Дис. Физ. хим. ин-тим. Л. Я. Карпова, 1940. Г. А. Деборин, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 14, 708, 1940; В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 20, 269, 1946; К. А. Лаптева, Т. И. Борисова, Г. Н. Слинько, Ж. физ. химии, 30, 61, 1956.
4. Л. И. Каштанов, О. Н. Олешук, Ж. общ. химии, 7, 839, 1937.
5. а) Ц. И. Залкинд, Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 25, 566, 1951; б) В. И. Нестерова, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 26, 1178, 1952; в) А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 26, 1472, 1952; г) Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1195, 1953; д) К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Докл. АН СССР, 111, 637, 1956.
6. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Ж. физ. химии, 18, 493, 1944; А. И. Федорова, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 27, 247, 516, 1953.
7. L. Tronstad a. T. Höverstad, Trans. Faraday Soc., 30, 1114, 1934; Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 10, 189, 1938.
8. В. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы в растворе, 1954, 48.
9. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952, 53.
10. F. Jirsa, Z. phis. Chem., 113, 241, 1924.

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF OZONE ON VARIOUS METALS

A. A. Rakov and V. I. Veselovskii (Moscow)

Summary

The electrochemical reduction of ozone and oxygen in sulfuric acid solution at 25° C has been investigated by the method of polarography on solid metals (gold, palladium, iridium, rhodium, tungsten and tantalum at potentials ranging from 1.80 v to that of the hydrogen electrode. The process has been found to depend upon the metal species. It was shown that on electrodes with surface oxygen compounds where oxygen possesses high affinity for the metal (tantalum, tungsten) the reduction of oxygen and ozone does not take place, and if it does occur (tungsten) then only at high overvoltage. A possible mechanism has been proposed for the cathodic reduction of ozone, wherein the rate-determining step is the formation and reduction of oxygen compounds on the electrode surface. The process furnishes sufficient material to form an opinion as to the participation in it of surface compounds of oxygen from the metal and to determine the part played by these compounds in the complex electrochemical reaction.

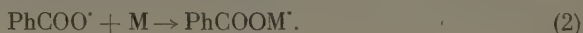
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСТЬ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К БЕНЗОАТНОМУ РАДИКАЛУ

Х. С. Багдасарьян и В. А. Боровкова

Ранее одним из авторов совместно с Р. И. Милютинской [1] был предложен метод определения относительной реакционности виниловых мономеров по отношению к бензоатному радикалу. Метод основан на легкой способности бензоатных радикалов отщеплять молекулу двуокиси углерода с образованием фенильного радикала



В присутствии мономера с реакцией (1) конкурирует реакция присоединения бензоатного радикала к двойной связи



Определение выхода двуокиси углерода в присутствии и в отсутствие мономера позволяет найти отношение констант k_2/k_1 , характеризующих реакционность мономеров относительно бензоатного радикала [2, 3]. Источником бензоатных радикалов в этой работе служила перекись бензоила.

В настоящей работе этим методом исследованы реакции бензоатных радикалов со стиролом и метилметакрилатом при различных температурах и определены значения констант k_2/k_1 для α -метилстирола и стилибена. Как известно, эти два последних соединения практически не вступают в гомополимеризацию по радикальному механизму, поэтому интересно сравнить значения констант k_2 для этих соединений с константами k_2 для таких типичных мономеров, как стирол или метилметакрилат.

Экспериментальная часть

Работа заключалась в определении выходов двуокиси углерода при термическом распаде перекиси бензоила в смеси четыреххлористого углерода или бензола и исследуемого вещества. Измерялись также выход бензойной кислоты и количество образовавшегося полимера.

Перекись бензоила применялась в концентрации 0,01—0,02 М, общий объем реакционной смеси составлял ~ 35 мл. Реакционная смесь освобождалась от воздуха вакуумной обработкой и в запаянной ампуле прогревалась в термостате. Образовавшаяся двуокись углерода вместе с летучими компонентами реакционной смеси из ампулы 1 (рис. 1) перегонялась в вакууме в ловушку 2, охлажденную жидким азотом. Из ловушки 2 двуокись углерода переводилась в грушевидный сосуд 3, содержащий отмеренное количество 0,2 N Ba(OH)₂. Эта операция также совершалась в вакууме путем охлаждения сосуда 3 жидким азотом при многократном попеременном замораживании (при закрытом кране 4) и оттаивании ловушки 2. На следующий день избыток Ba(OH)₂ титровался раствором 0,2 N янтарной кислотой. Сухой остаток в ампуле 1 растворялся в бензоле, и в аликвотных частях этого раствора определялось содержание бензойной кислоты и неразложившейся перекиси по методу, описанному ранее [1]. Для определения количества образовавшегося полимера последний осаждался из бензольного раствора (после определения перекиси) метиловым спиртом. Выделившийся полимер растворялся в бензоле, бензол отгонялся в вакууме, и полимер доводился до постоянного веса.

Все применявшиеся вещества подвергались тщательной очистке обычными методами.

Обсуждение результатов

Для отношения числа бензоатных радикалов, присоединившихся к мономеру и подвергнувшихся декарбоксилированию, можно написать выражение

$$\frac{\Delta \text{ПБ} - \Delta \text{CO}_2 - \Delta \text{БК}}{\Delta \text{CO}_2} = \frac{k_2}{k_1} M_{\text{ср}}, \quad (3)$$

где $\Delta \text{ПБ}$ — удвоенное число разложившихся молекул перекиси бензоила, $\Delta \text{БК}$ и ΔCO_2 — числа образовавшихся молекул бензойной кислоты и двуокиси углерода, $M_{\text{ср}}$ — средняя концентрация мономера в течение реакции.

При распаде перекиси бензоила в четыреххлористом углероде при 100° выход CO_2 составляет 96 % от теоретической величины. При распаде перекиси в бензоле выход CO_2 зависит от концентрации перекиси и составляет 85 % для $0,02 \text{ M}$ раствора, применявшегося в настоящей работе [1]; кроме того, образуется около 10 % бензойной кислоты.

Данные настоящей работы показывают, что в присутствии небольших количеств стирола или метилметакрилата бензойная кислота практически не образуется. На рис. 2 представлена зависимость величины $\Delta \text{ПБ}/\Delta \text{CO}_2$ от $M_{\text{ср}}$ для распада перекиси в присутствии стирола и метилметакрилата при 100° . При распаде перекиси бензоила в присутствии α -метилстирола и стилибена образуется заметное количество бензойной кислоты, выход которой линейно увеличивается при увеличении концентрации винилового соединения. Величина k_2/k_1 определялась из наклона прямых, построенных согласно уравнению (3) (рис. 2 и 3).



Рис. 1

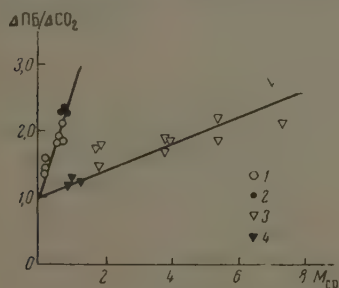


Рис. 2

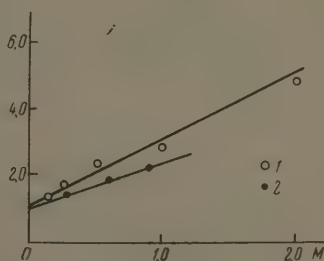


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\Delta \text{ПБ}/\Delta \text{CO}_2$ от концентрации мономера при распаде перекиси бензоила в присутствии стирола и метилметакрилата при 100° : 1 — стирол — CCl_4 , 2 — стирол — C_6H_6 , 3 — метилметакрилат — CCl_4 , 4 — метилметакрилат — C_6H_6 .

Рис. 3. Зависимость $(\Delta \text{ПБ} - \Delta \text{БК})/\Delta \text{CO}_2$ от концентрации мономера при распаде перекиси бензоила в присутствии стилибена и α -метилстирола при 100° : 1 — стилибен, 2 — α -метилстирол.

В табл. 1 приведены полученные значения k_2/k_1 наряду с величинами, найденными ранее этим же методом [2, 3], а также данными [4, 5, 6], которые получены путем определения активности полимеров при распаде перекиси, меченной C^{14} . В последнем столбце этой таблицы приведены зна-

чения «метильного сродства» по [7, 8], характеризующие относительную скорость присоединения метильного радикала к двойной связи указанных в таблице соединений.

Прежде чем обсуждать данные, приведенные в табл. 1, необходимо рассмотреть влияние температуры на величину k_2/k_1 .

Таблица 1

Отношение констант k_2/k_1 для некоторых мономеров

	k_2/k_1 , л/моль			Метильное сродство [7, 8]
	100°	75° [2, 3]	60° [4, 5, 6]	
Изопрен	—	2,7	—	—
α -Метилстирол	1,33	—	—	—
Стирол	1,35	1,9	2,5	(1,0)
Метилметакрилат	0,20	0,22	0,33	1,73
Метилакрилат	—	0,13	—	—
Акрилонитрил	—	—	0,125	1,88
Винилацетат	—	0,04	0,91	0,01
Стильбен	2,40 (1,05)	—	—	0,065

Аналогичные опыты, поставленные со стиролом в растворе четыреххлористого углерода при 60 и 80°, показали, что величина k_2/k_1 увеличивается с понижением температуры и составляет 2,05 при 80° и 4,00 при 60°, что соответствует для разности энергий активации $E_1 - E_2$ величине 7,3 ккал/моль (рис. 4). К тому же выводу пришли и авторы [9], которые методом радиоактивной перекиси получили для этой величины значение 6,6 ккал/моль для системы стирол — бензол.

Учитывая температурную зависимость величины k_2/k_1 , можно считать, что данные для стирола и метилметакрилата, полученные различными авторами, согласуются друг с другом.

Значительное расхождение обнаруживается для винилацетата при сравнении данных работ [3] и [6]. Следует, однако, заметить, что в обеих работах исследование проводилось в растворе бензола, в котором полимеризация винилацетата протекает с необычной кинетикой, для которой пока не найдено удовлетворительного объяснения [3]. Кроме того, распад перекиси бензоила в присутствии винилацетата идет значительно быстрее, чем в бензоле или четыреххлористом углероде, что, очевидно, связано с взаимодействием винилацетатных радикалов с молекулами перекиси бензоила [1].

В свете высказанных соображений методы вычислений величины k_2/k_1 , предложенные как в работе [3], так и в работе [6], нуждаются в проверке.

Реакционность двойной связи в α -метилстироле такая же, как и в стироле, а в стильбене несколько меньше (в расчете на один реакционный центр), чем в стироле. Эти данные ясно показывают, что реакционность двойной связи в указанных соединениях высока, и неспособность их к гомополимеризации при высоких температурах объясняется малой энергией активации и, следовательно, большой скоростью реакции деполимеризации. Малая энергия активации реакции деполимеризации, в свою очередь, объясняется стерическими натяжениями, которые возникают при соединении двух или трех мономерных звеньев в цепь.

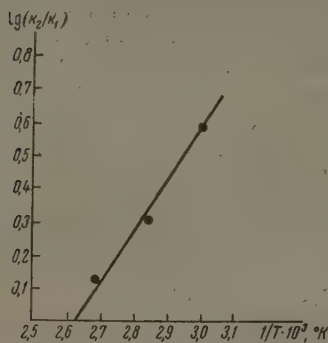
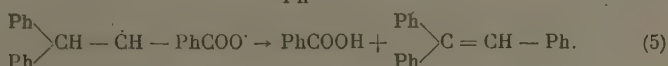
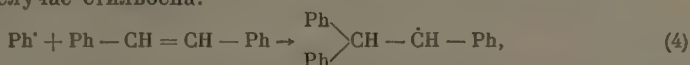


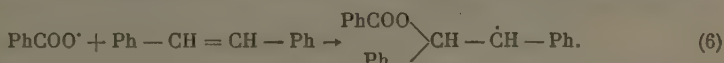
Рис. 4. Зависимость $lg k_2/k_1$ от $1/T$ (стирол в растворе четыреххлористого углерода)

Как видно из табл. 1, метильное сродство и бензоатное сродство не всегда изменяется симбатно при переходе от одной молекулы к другой. Если различное поведение акрилонитрила по отношению к этим радикалам можно объяснить противоположным проявлением полярного эффекта, то различная реакционность по отношению к метилметакрилату пока остается неясной.

Бензойная кислота, которая обнаруживается в значительных количествах в присутствии α -метилстирола или стильбена, по-видимому, образуется по механизму, аналогичному тому, который был ранее установлен для реакций распада перекиси в ароматических растворителях [10, 11]. Например, в случае стильбена:



Так как присоединение радикалов к двойной связи происходит легче, чем к фенильному кольцу, то вместо реакции (4) возможна также реакция



В ходе выполнения настоящей работы нами были получены некоторые данные по скорости распада перекиси бензоила в растворах бензола и четыреххлористого углерода, содержащих добавки стирола и метилметакрилата (табл. 2).

Таблица 2

Константы скорости распада перекиси бензоила (сек⁻¹)

t°, C	Распад в растворе				
	бензола			четырёххлористого углерода	
	без добавок [1]	добавка стирола (0,9 M)	добавка метилметакрилата (0,8—2 M)	добавка стирола (0,9 M)	добавка метилметакрилата (1M)
60°	2,76·10 ⁻⁶	2,9·10 ⁻⁶	2,7·10 ⁻⁶	2,5·10 ⁻⁶	—
80°	3,62·10 ⁻⁵	—	3,4·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵
100°	3,5·10 ^{-4*}	4,4·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁴	—

* Вычислено по уравнению $k = 1,18 \cdot 10^{14} \exp(-3000/RT)$ сек.⁻¹ [3].

Данные, помещенные в табл. 2, позволяют сделать следующие выводы. При 60° константы скорости распада перекиси бензоила для систем C_6H_6 — стирол, CCl_4 — стирол, C_6H_6 — метилметакрилат в пределах точности измерений совпадают между собой и практически не отличаются от величины, полученной ранее одним из авторов совместно с Р. И. Митинской [1] при распаде разбавленного раствора перекиси бензоила в растворе бензола. При 80° скорость распада в четыреххлористом углероде заметно меньше, чем в бензоле. Это различие становится еще больше при 100°, при этом обнаруживается неодинаковое влияние добавок стирола и метилметакрилата. Константы скорости распада перекиси в бензоле в присутствии метилметакрилата (0,8—2 моль/л) при всех температурах такие же, как и для разбавленного раствора перекиси в чистом бензоле, тогда как добавка стирола (0,9 моль/л) к бензолу значительно увеличивает скорость распада перекиси при 100°. Малая скорость распада перекиси бензоила в четыреххлористом углероде отмечалась и другими исследова-

телями [12] и объясняется, по-видимому, эффектом первичной рекомбинации, более значительным в растворителе с тяжелыми молекулами. Различное влияние на скорость распада добавок стирола и метилметакрилата в настоящее время не имеет объяснения.

Выводы

Определено отношение констант скоростей реакций (2) и (1). Это отношение при 100° равно для стирола 1,35, для α -метилстирола 1,33, для метилметакрилата 0,20, для стильбена 2,10. Разность энергий активации для указанных реакций в случае стирола равна 7,3 ккал/моль. Эти данные указывают на высокую радикальную реакционную способность α -метилстирола и стильбена.

Скорость распада перекиси бензоила в четыреххлористом углероде меньше, чем в бензоле (в присутствии добавок стирола или метилметакрилата), это различие увеличивается при повышении температуры. Скорость распада перекиси в бензоле при 100° в присутствии стирола больше, чем в присутствии метилметакрилата.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
24.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
2. Р. И. Милютинская, Дис. Ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1958.
3. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. Изд-во АН СССР М., 1959.
4. J. Bevington, Proc. Roy. Soc., 239, 420, 1957.
5. J. Bevington, Trans. Faraday Soc., 53, 997, 1957.
6. C. Varson, J. Bevington, D. Eaves, Trans. Faraday Soc., 54, 1678, 1958.
7. F. Leavitt, M. Levy, M. Szwarc, V. Stannett, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5493, 1955.
8. R. Buckley, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5696, 1956.
9. J. Bevington, J. Toole, J. Polymer Sci., 28, 413, 1958.
10. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян и Е. И. Израилевич, Ж. физ. химии, 31, 1019, 1957.
11. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян и Ю. Копытовский, Ж. физ. химии, 32, 428, 1958.
12. C. Varson, J. Bevington, Tetrahedron, 4, 147, 1958.

RELATIVE REACTIVITY OF VINYL MONOMERS TOWARDS THE BENZOATE RADICAL

Kh. S. Bagdasaryan and V. A. Borovkova (Moscow)

Summary

The ratio of the rate constants of reactions (2) and (1) has been determined. At 100° it equals 1.35 for styrene, 1.33 for α -methylstyrene, 0.2 for methylmethacrylate and 2.10 for stilbene. The difference in the activation energies ($E_1 - E_2$) in the case of styrene is 7.3 kcal/mole. These data point out to a high radical reactivity for α -methylstyrene and stilbene. The rate of decomposition of benzoyl peroxide in carbon tetrachloride is less than in benzene (in the presence of styrene or methyl methacrylate), the difference becoming greater with rise in temperature. The rate of decomposition of the peroxide in benzene at 100° in the presence of styrene is higher than in the presence of methyl methacrylate.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
У ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И. В. Крылова, В. А. Огарев и Н. И. Кобозев

В наших предыдущих работах [1,2] было обнаружено дезактивирующее действие предварительного освещения на активность платиновых катализаторов при разложении перекиси водорода. Для объяснения полученных данных было сделано предположение, что причиной падения активности является фотоотрыв электрона от атома платины и закрепление его на ловушечном уровне носителя. Ион платины Pt^+ каталитически неактивен при разложении перекиси водорода.

Необходимо было установить, не сводится ли дезактивирующее действие света на катализаторы к фотоокислению платины.

Действительно, оказалось, что обработка платиновых катализаторов озоном приводит к сильному снижению их активности при разложении H_2O_2 (на $\sim 90\%$ при озонировании в течение 1,5 часа в токе кислорода, содержащего 3% озона). Снижение каталитической активности платины, так называемую «анодную инактивацию», наблюдали авторы [3] при электрохимическом разложении перекиси водорода. Причиной такой инактивации, по мнению авторов [3], является образование на поверхности платины каталитически инертного окисного слоя. Образование неактивного окисного слоя на платине имеет место и в процессе разложения перекиси водорода; мы обнаружили, что при повторном проведении реакции на платиновом катализаторе, обработанном перекисью водорода, скорость разложения H_2O_2 сильно снижается.

В настоящей работе исследовалось влияние природы и давления газа, в атмосфере которого производилось освещение катализаторов, на их фоточувствительность.

Экспериментальная часть

Разложение перекиси водорода проводилось статическим методом, скорость реакции измерялась газометрически. В работе [2] было установлено, что наибольший эффект дезактивации платины при освещении наблюдается при использовании в качестве носителя силикагеля. Поэтому объектом исследования служил катализатор Pt/SiO_2 со степенью заполнения $\alpha = 0,008$ моноатомарного слоя. Образцы готовились адсорбцией платины силикагелем из раствора платиноводородной кислоты с последующим восстановлением в токе водорода при 300° . Облучение ртутно-кварцевой лампой производилось в кварцевой кювете в токе кислорода, водорода и азота или при присоединении кюветы к вакуумной установке в глубоком вакууме и при различном давлении газов. В последнем случае катализатор предварительно тренировался в вакууме (при остаточном давлении воздуха $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.).

Азот и аргон тщательно очищались от следов кислорода, проходя последовательно через раствор пирогаллола, щелочной раствор гидросульфита натрия или через трубку с раскаленным магнием и кальцием, затем осушались пропусканием через колонки с хлористым кальцием, пятиокисью фосфора и ловушку с силикагелем, охлаждаемую жидким азотом. Кислород освобождался от следов водорода и водород — от следов кислорода в пещке с нагретым платиновым катализатором, после чего проходила через ту же систему осушки газов. Разложение перекиси водорода проводилось при $14,5; 20; 30$ и 40° .

Результаты исследования. Было проведено три серии опытов. Первые две серии относятся к катализатору Pt / SiO_2 ($\alpha = 0,008$), хранившемуся в запаянной ампуле в атмосфере воздуха в течение ~ 5 лет*. С этим катализатором опыты проводились при облучении в токе азота, кислорода и водорода.

* Этот катализатор был нам любезно предоставлен сотрудником нашей лаборатории А. Н. Мальцевым.

Для каждой пробы катализатора снималась кинетика разложения H_2O_2 . Расчет методом графического дифференцирования показал, что порядок реакции сильно зависит от способа предварительной обработки катализатора, поэтому за меру каталитической активности принималось

Таблица 1

Обработка катализатора	Активность, мл $\text{O}_2/5$ мин.	Порядок реакции
Исходный	6,7	1,2
Облучен в токе кислорода 6 час.	2,8	1,0
Облучен в токе азота 6 час.	5,9	1,1
Облучен в токе водорода 6 час.	16,0	2,2

Таблица 2

Обработка катализатора	Активность, мл $\text{O}_2/5$ мин.	Порядок реакции
Исходный, прогрет в токе азота	17,3	2,2
Облучен в токе азота 5 час.	10,3	—
Облучен в токе водорода 5 час.	15,5	—
Облучен на воздухе 5 час.	14,2	1,6
Облучен в вакууме (0,5 мм рт. ст.) 5 час.	11,0	1,4
Прогрет в токе водорода 4 час. при 300° после облучения в вакууме	13,1	1,4
Облучен в токе водорода 5 час. после облучения в вакууме	10,8	—

число мл кислорода, выделившегося в течение первых пяти минут.

В табл. 1 приведены данные, полученные в первой серии опытов для катализатора Pt / SiO_2 ($\alpha = 0,008$), долго хранившегося в атмосфере воздуха. Исходная активность этого катализатора относительно невелика.

Данные показывают, что дезактивация катализатора в этом случае наблюдается при облучении Pt / SiO_2 только в атмосфере кислорода, облучение в токе азота не меняет активности катализатора; кинетический порядок реакции при этом не изменяется. При облучении в токе водорода активность, наоборот, увеличивается более чем в два раза, порядок реакции становится равным 2,2. В атмосфере кислорода, по-видимому, происходит отравление катализатора. При облучении в токе водорода снимается пленка адсорбированного кислорода — катализатор восстанавливается; процесс сопровождается выделением значительного количества воды.

Вторая серия опытов проводилась с тем же исходным катализатором, но прогретым предварительно в токе азота в течение трех часов при 260°. Как видно из табл. 2, активность при этом сильно возросла (от 7 до 17 мл $\text{O}_2/5$ мин.), изменился и порядок реакции n от 1,2 до 2,2. Сравнение с величиной активности (и кинетическим порядком реакции) для катализатора,

облученного в токе водорода, приводит к выводу, что прогрев в токе азота сопровождается десорбцией кислородной пленки, образовавшейся на поверхности при хранении.

Облучение этого катализатора в токе водорода, азота и в атмосфере воздуха приводит к снижению его активности (см. табл. 2), причем наименьшее снижение активности происходит при облучении в токе водорода, наибольшее — в токе азота.

Обработка катализатора, дезактивированного облучением в атмосфере воздуха (при $p = 0,5$ мм рт. ст.) током водорода, даже в довольно жестких условиях (4 часа при 300°) не приводит к восстановлению активности (см. табл. 2). Таким образом, дезактивация катализатора при облучении не является следствием только фотоокисления платины.

Третья серия опытов относится к свежеприготовленному катализатору Pt / SiO_2 (степень заполнения $\alpha = 0,008$). Исходная активность его была высокой (18 мл $\text{O}_2/5$ мин.) и совпала с активностью предыдущего катализатора после прогрева в токе азота. Разложение перекиси водорода на этом катализаторе соответствовало кинетическому порядку $n = 2$.

Следует отметить, что все образцы Pt/SiO_2 с высокой активностью (све-

жеприготовленный, восстановленный в токе водорода и прогретый в токе азота) давали кинетический порядок разложения H_2O_2 $n = 2$. Для катализаторов с пониженной активностью (хранившихся в атмосфере воздуха, облученные образцы) кинетический порядок реакции был равен 1.

Таблица 3

Обработка катализатора	Актив- ность, мл $\text{O}_2/5$ мин.	Порядок реакции	Энергия актива- ции, кал./моль
Исходный	18,0	2	5700
Прогрет в вакууме ($p = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) 2 часа при 190°	14,0	1,7	5700
Облучен 5 час. в вакууме ($p = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) после прогрева	10,3	1,4	6400
Облучен на воздухе 5 час. при $p = 760$ мм рт. ст.	9,6	1,0	—
Облучен на воздухе 5 час. при $p = 0,5$ мм рт. ст.	10,7	—	—
Облучен в атмосфере кислорода 5 час., $p = 350$ мм рт. ст.	12,0	1,1	7500
Облучен в атмосфере аргона 5 час. $p = 280$ мм рт. ст.	9,0	1,2	9300
Облучен 30 час. при остаточном давлении аргона $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.	8,25	1,1	10800
Облучен 30 час. при остаточном давлении кислорода $p = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.	8,5	0,6	7600

Специальное исследование показало, что в процессе разложения H_2O_2 платина адсорбирует кислород. В случае высокоактивных образцов, поверхность которых свободна от кислорода, торможение реакции выделяющимся кислородом будет наибольшим, порядок реакции $n = 2$. Катализатор с пониженной активностью покрыт пленкой кислорода, образовавшейся при его хранении, поэтому торможение реакции кислородом при разложении H_2O_2 будет меньше, что соответствует кинетическому порядку $n = 1$.

В табл. 3 приведены данные, полученные при обработке катализатора в различных условиях.

Прежде всего надо было установить, имеет ли место падение активности при облучении катализатора в глубоком вакууме. На рис. 1 кривая 4 показывает падение активности катализатора Pt/SiO₂ при различной длительности освещения ($p = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.). Из рисунка видно, что и в этом случае происходит заметное, хотя и меньшее, чем на воздухе, падение активности катализатора. Длительная тренировка катализатора в вакууме (в течение 6 час.) без облучения лишь незначительно снижает его активность (с 18 мл $\text{O}_2/15$ мин. до 16 мл/5 мин.).

Для удаления водорода, адсорбция которого возможна в процессе восстановления, катализатор тренировался в вакууме при 190° . При этом активность его понизилась на 20%. В дальнейшем все опыты по влиянию облучения на активность проводились с прогретым катализатором.

Из табл. 3 видно, что образцы, облученные в течение 5 час. в атмосфере воздуха при давлениях 760 мм рт. ст., 0,5 мм рт. ст. и в вакууме при остаточном давлении воздуха $3,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. давали одно и то же падение активности. Наибольшее падение активности наблюдается при освещении в атмосфере аргона (при $p = 280$ мм рт. ст. и в вакууме при остаточном давлении аргона 10^{-5} мм рт. ст.). Для исходного образца энергия активации составляла 5700 кал./моль. Образцы с пониженной активностью,

полученные при облучении в атмосфере воздуха и кислорода, давали повышенную энергию активации (6400 и 7500 кал/моль).

На рис. 2 приведены данные, полученные при освещении как в токе газов, так и в вакуумной установке при различном давлении газов.

Из рис. 2 видно хорошее совпадение данных, полученных в этих двух сериях опытов. Облучение в атмосфере инертных газов (азот, аргон) в обоих случаях вызывает наибольшее падение активности.

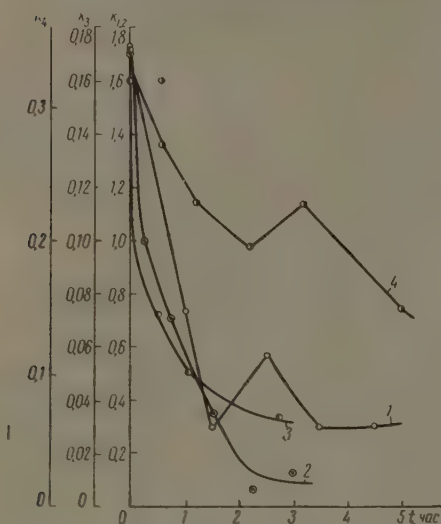


Рис. 1

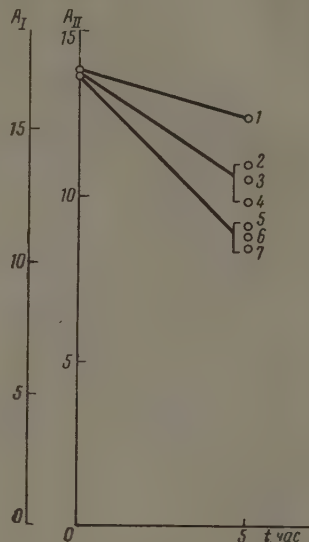


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость активности катализаторов Pt/SiO₂ от времени облучения в атмосфере воздуха: 1 — $\alpha = 0,0178$, $p = 1$ атм; 2 — $\alpha = 0,0178$, $p = 0,5$ мм рт. ст.; 3 — $\alpha = 0,008$, $p = 1$ атм; 4 — $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Рис. 2. Падение активности катализатора Pt/SiO₂, $\alpha = 0,008$ при облучении в атмосфере различных газов (A_I — при облучении в токе газов, A_{II} — при облучении в вакуумной установке); 1 — облучение в токе водорода; 2 — облучение в вакууме, давление воздуха 0,5 мм рт. ст.; 3 — облучение в вакууме, давление воздуха 10^{-5} мм рт. ст.; 4 — облучение на воздухе, $p = 1$ атм; 5 — облучение в токе азота; 6 — облучение в атмосфере аргона, $p = 280$ мм рт. ст.; 7 — облучение в вакууме, давление аргона 10^{-5} мм рт. ст.

Таким образом, изучение фоточувствительности платиновых катализаторов при облучении в атмосфере различных газов приводит к выводу, что наблюдаемое снижение активности не является результатом фотоокисления платины. Атмосфера газа, в котором производится освещение, хотя и оказывает некоторое влияние, но не является решающим фактором при фотокаталитическом эффекте.

Не оказывая прямого действия на платину при освещении, кислород воздуха может, однако, влиять на активность катализатора, создавая дополнительные акцепторные уровни в запрещенной зоне носителя — силикагеля и таким образом повышая вероятность фотоионизации платины. Ю. И. Солоницын [4] наблюдал резкую адсорбцию кислорода силикагелем при облучении образца светом железной искры. Кроме того, наблюдалась усиленная темновая адсорбция кислорода, впущенного в рабочий сосуд после предварительного освещения образца. Последнее обстоятельство является весьма существенным, так как после облучения Pt / SiO₂ катализаторы всегда контактировали с воздухом.

Выводы

1. Фотокаталитический эффект при разложении H_2O_2 Pt SiO_2 зависит от природы газа, в атмосфере которого проводилось облучение.
2. Наибольшее падение активности происходит при облучении в атмосфере инертных газов.
3. Дезактивация в результате освещения не может быть объяснена фотоокислением платины.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
24.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **31**, 2725, 1957.
2. И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **34**, 2408, 1960.
3. R. Gerischer, H. Gerischer, Z. phys. Chem. (D. F. R.), **6**, 178, 1956.
4. Ю. П. Солойницын, Ж. физ. химии, **32**, 1241, 1958.

EFFECT OF THE NATURE OF GAS ON THE PHOTOCATALYTIC EFFECT OF PLATINUM CATALYSTS

I. V. Krylova, V. A. Ogarev and N. I. Kobozev (Moscow)

Summary

The effect of the nature of the gas wherein exposition of Pt SiO_2 to light takes place on the photocatalytic effect in decomposition of H_2O_2 has been investigated. It has been found that the largest fall in activity takes place on irradiation in the atmosphere of inert gases. The inactivation due to exposition cannot be the result of photooxidation of platinum.

ТЕПЛОТЫ ГОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ БИЦИКЛАНОВ

М. П. Козина, С. М. Скуратов, С. М. Штехер,
И. Е. Соснина и М. Б. Турова-Поляк

Измерение теплот горения всех органических соединений невыполнимо из-за их огромного количества. Поэтому необходимо найти методы расчета, позволяющие предсказывать теплоты горения любых соединений, опираясь на сравнительно небольшое число надежных опытных данных.

В настоящее время на основании имеющегося экспериментального материала по теплотам горения отдельных классов углеводородов предложены схемы для расчета теплот горения всех относящихся к ним углеводородов [1 2]

Однако для многих групп, даже сравнительно простых углеводородов, опытных данных нет, что препятствует распространению на эти группы соединений существующих принципов построения схем для расчета их теплот горения.

В данной статье сообщаются результаты определения теплот горения некоторых бициклических углеводородов, состоящих из пяти-, шести- и семичленных циклов. Теплоты горения подобных соединений не определялись. В литературе имеется лишь серия работ Вейса с соавторами [3], в которых приведены данные по определению теплот горения углеводородов, содержащих два шестичленных цикла, но методика калориметрических измерений в [3] не изложена и не указана погрешность полученных результатов.

Экспериментальная часть

Исследования нами углеводороды были синтезированы по методам, указанным в табл. 1. Углеводороды подвергались хроматографической очистке на силикателе марки РСМ, затем перегонялись в вакууме на ректификационной колонке эффективностью 80 теор. тарелок, после чего вновь хроматографировались на силикателе еще 2—3 раза. Константы углеводородов после повторной хроматографии не изменялись (табл. 1). Непосредственно после хроматографирования производилось определение их теплот горения.

Определение теплот горения проводилось в калориметре, схематический разрез которого показан на рис. 1.

Вода в калориметрическом сосуде перемешивалась мешалкой, вращающейся с постоянной скоростью (550 об./мин.) при помощи синхронного мотора. Температура водяной оболочки калориметра автоматически поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,002^\circ$ при помощи специального высокочувствительного ртутного контактного термометра.

Для сжигания веществ использовалась стальная самоуплотняющаяся бомба, конструкция которой была разработана в термохимической лаборатории МГУ. Разрез бомбы показан на рис. 2.

Вес бомбы $\sim 1,8$ кг, объем 265 см³. Преимущество бомбы этой конструкции по сравнению с другими заключается в меньшей термической инертности, в более простом и надежном устройстве клапанов для пуска и выпуска газа и в том, что изоляция контактных стержней не подвергается действию пламени горящего вещества.

Бомба наполнялась до давления 30 атм кислородом, очищенным от горючих примесей. Для этого кислород, прежде чем поступать в бомбу, последовательно проходил через печь, нагретую до 600° и наполненную окисью меди, змеевик-охладитель и трубку, заполненную аскаритом для полного поглощения CO₂, образовавшейся в результате сгорания примесей.

Температура калориметра измерялась специальным высокочувствительным ртутным калориметрическим термометром с ценой деления 0,007° при длине градуса по

Таблица 1

Соединение	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Степень чистоты *	Получен по методу
				найд.	выч.		
Дициклопентил	188,5—189 (748)	1,4650	0,8659	44,06	43,98	99,63	[4]
Дициклопентил-метан	85,5 (12)	1,4670	0,8674	48,62	48,60	99,60	[5]
Циклопентилциклогексан	215—217 (752)	1,4722	0,8750	48,65	48,60	—	[6]
Циклопентилциклогептан	238—240 (747)	1,4812	0,8911	53,11	53,21	99,23	[7]
Дициклогептил	121 (5)	1,4927	0,9069	62,25	62,45	—	[7]
Транс-β-метилдекалин	205 (759)	1,4684	0,8653	48,86	48,60	—	Гидрированием метилнафталина при начальном давлении Н ₂ 100 атм при 200° в присутствии скелетного никеля

* Чистота углеводородов определялась криоскопическим методом, разработанным А. Г. Ани-
цыным, Я. И. Герасимовым, Г. М. Дугачевой [8].

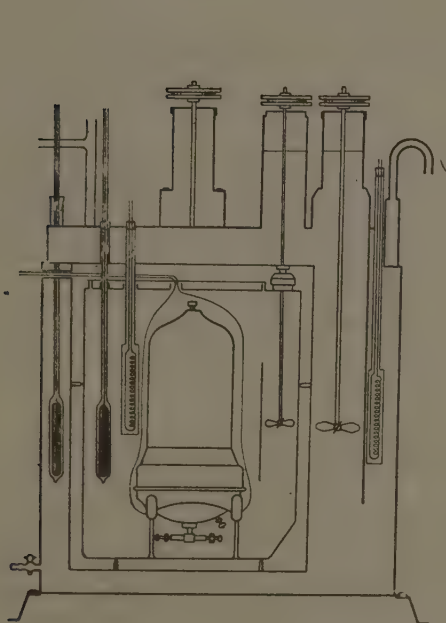


Рис. 1

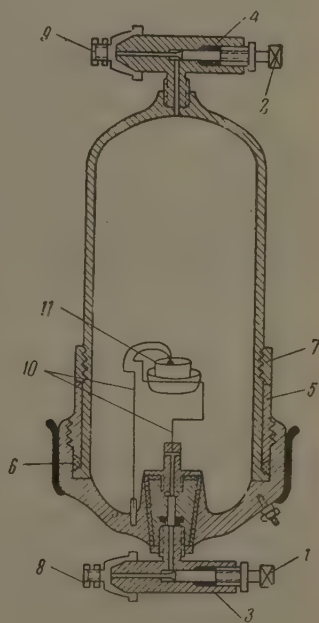


Рис. 2

Рис. 1. Схематический разрез калориметра

Рис. 2. Разрез калориметрической бомбы: 1, 2 — конические клапаны для впуска и выпуска газа; 3, 4 — сальники; 5 — накидная гайка для уплотнения бомбы; 6 — уплотняющаяся резиновая прокладка; 7 — кольцо с нарезкой, позволяющее оставлять резиновую прокладку в уплотненном состоянии, когда давление в бомбе падает до 1 атм; 8, 9 — клеммы для присоединения источника тока; 10 — стержни для подвода тока зажигания, 11 — чашечка с сжигаемым веществом

шкале термометра, равной 120 мм. Отсчеты показаний термометра производились с точностью $0,0002^\circ$ при помощи зрительной трубы большого увеличения с микрометрической сеткой в окуляре. Опыт, как обычно, состоял из трех периодов: начального, главного и конечного, в каждом из которых через равные промежутки времени (30 сек.) делалось соответственно 20, 20 и 40 отсчетов температуры.

Таблица 2

Вес взятой для сжигания бензойной кислоты (в пустоте)	CO ₂ рассчитано по взятой навеске	CO ₂ найдено после сжигания	CO ₂ найден / CO ₂ рассчитано
0,8228	2,0757	2,0752	0,9998
0,6273	1,5825	1,5819	0,9997
0,6521	1,6450	1,6440	0,9994
0,7540	1,9021	1,9022	1,0001
0,8048	2,0302	2,0302	1,0000
0,6707	1,6919	1,6921	1,0001
0,7413	1,8700	1,8699	0,9999
0,6472	1,6327	1,6318	0,9995
0,6448	1,6289	1,6287	0,9999
0,8141	2,0537	2,0544	1,0003
			$0,9999 \pm 0,0002$

Поправка на теплообмен вычислялась по формуле Реньо-Пфаундлера — Усова и составляла не более 1% от подъема температуры в опыте.

Тепловое значение калориметрической системы определялось по бензойной кислоте, изготовляемой Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии им. Д. И. Менделеева.

Теплота ее горения при 25° в стандартных условиях (давление в бомбе 30 атм., количество бензойной кислоты и воды по 3 г на 1 л емкости бомбы) принята равной 6317,8 кал/г (вес в вакууме, 1 кал=4,1840 абс.дж.).

Таблица 3

n_D^{20}	d_{40}^{20}	$-\Delta H_c^{25}$	Источник
1,4446	0,8100	$1099,1 \pm 0,4$	[12]
1,44487	0,8109	$1098,9 \pm 0,1$	[13]
1,4446	0,8099	$1098,7 \pm 0,2$	настоящая работа

O₂(г) и H₂O (ж), принималась равной 13,81 ккал/моль. Все исследуемые вещества сжигались в плоских, тонкостенных стеклянных ампулах (объемом ~ 0,4 см³, весом ~ 0,2 г).

Вес сгоревшего вещества, как правило, определялся по разности веса пустой ампулы и ампулы, наполненной веществом, с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ г. Однако такой способ определения количества сгоревшего вещества не исключает систематических ошибок, связанных, например, с присутствием в сжигаемом веществе негорючих примесей или с неполнотой сгорания. Значительно более достоверные результаты по теплотам горения можно получить в том случае, если о навеске сжиганного в бомбе вещества судить по количеству образовавшейся в результате сгорания двуокиси углерода.

В проведении анализа мы воспользовались всеми рекомендациями, сделанными в работах Россини с соавторами [9, 10, 11]. Принцип метода состоит в том, что после проведения калориметрического опыта образовавшаяся двуокись углерода поглощается аскаритом и количество ее определяется по разности веса поглотителя до и после проведения анализа.

В табл. 2 приводятся результаты газового анализа в опытах по сжиганию эталонной бензойной кислоты.

Из табл. 2 видно, что освоенная нами методика проведения газового анализа позволяет определить CO₂ с точностью $\pm 0,02\%$.

Для проверки калориметрической установки и методики было проведено определение теплоты горения тщательно очищенного образца циклогептана. Полученные результаты сопоставлены в табл. 3 с литературными данными.

Полученная нами величина ΔH_c^{25} для циклогептана совпадает в пределах ошибки эксперимента с данными других авторов [12, 13].

В табл. 4 приводятся величины теплот горения исследованных нами бициклянов.

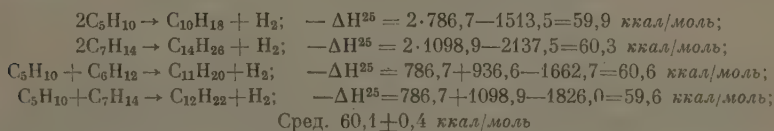
Таблица 4

Соединение	$-\Delta H_{\text{C}}^{25}$, ккал/моль	$\frac{\text{CO}_2 \text{ найд}}{\text{CO}_2 \text{ расч}}$	Соединение	$-\Delta H_{\text{C}}^{25}$, ккал/моль	$\frac{\text{CO}_2 \text{ найд}}{\text{CO}_2 \text{ расч}}$
Дициклопентил	$1513,5 \pm 0,7$	$1,0002 \pm 0,03$	Циклопентил-циклогептан	$1826,0 \pm 0,9$	$1,0003 \pm 0,033$
Дициклогептил	$2137,3 \pm 0,6^*$	—	Дициклопентилметан	$1668,7 \pm 0,5$	$1,0003 \pm 0,032$
Циклопентил-циклогексан	$1662,7^{**}$	$1,0002 \pm 0,031$	Транс-β-метилдекалин	$1654,4 \pm 0,5$	$0,9998 \pm 0,035$

* Теплота горения определена при 20°.

** Вещество имелось лишь в крайне ограниченном количестве; результат получен как среднее значение из двух опытов. Это лишает возможности приписать результату определенную погрешность. Отклонение результатов по теплотам горения для остальных веществ дано как удвоенная квадратичная ошибка среднего результата.

На основании полученных в настоящей работе данных и известных теплот горения соответствующих моноциклянов [13] и транс-декалина [14] было определено изменение энтальпии в реакциях образования молекулы бициклана и молекулы водорода из двух молекул соответствующих моноциклянов:



Во всех рассмотренных случаях, несмотря на различие в природе моноциклянов, изменение энтальпии реакции образования бициклана из моноциклянов остается в пределах погрешности измерения постоянной и равной в среднем $-60,1 \pm 0,4$ ккал/моль. К сожалению, нет экспериментальных данных, необходимых для вычисления изменения энтальпии реакции образования бициклянов из трех- и четырехчленных моноциклянов. Таким образом, теплоту горения любого бициклана, состоящего из колец с числом атомов углерода, большим четырех, можно вычислить по соотношению

$$\Delta H_{\text{гор}}^{25} = \Delta H' + \Delta H'' + 60,1 \text{ ккал/моль},$$

где $\Delta H'$ и $\Delta H''$ — теплоты горения моноциклянов, образующих данный бициклан.

Из сравнения полученной нами теплоты горения транс-β-метилдекалина ($-\Delta H^{25} = 1654,5$ ккал/моль) и теплоты горения транс-декалина ($-\Delta H^{25} = 1500,3$ ккал/моль), найденной в работе [14], определен инкремент замещения одного атома водорода в цикле на $-\text{CH}_3$ -группу в β-положении; он составляет $154,2$ ккал/моль и совпадает с величиной инкремента аналогичного замещения (атома водорода на CH_3 -группу) для циклопентана и циклогексана — $154,4$ и $154,5$ ккал/моль соответственно [15]. Совпадение этих величин дает возможность вычислить теплоты горения ряда алкилзамещенных транс-β-декалинов. Соотношение для такого расчета в случае замещения алкильным радикалом нормального строения может быть следующим:

$$\Delta H_{\text{гор}}^{25} = 1500,3 + 154,2 + (n-1) \cdot 156,2 \text{ ккал/моль},$$

где 1500,3 — теплота горения *транс*-декалина, 154,2 — инкремент — CH_2 -группы, непосредственно связанной с циклом, 156,2 — инкремент — CH_2 -групп в алкильном радикале нормального строения, n — число атомов углерода в последнем. В случае разветвления алкильного заместителя последнее слагаемое в указанном соотношении может быть вычислено по одной из имеющихся аддитивных схем для расчета теплот горения алканов [1, 2].

Разность полученных нами теплот горения дициклопентилметана ($-\Delta H^{25} = 1668,7$ ккал/моль) и дициклопентила ($-\Delta H^{25} = 1513,5$ ккал/моль) дает инкремент — CH_2 -группы, связанной с двумя циклами, равными 155,3 ккал/моль. Если считать эту величину постоянной, то можно приближенно вычислять теплоты горения бициклов, разделенных группой $-\text{CH}_2-$, т. е. соединений типа $X' - \text{CH}_2 - Y'$, где X' и Y' — радикалы соответствующих моноциклов:

$$-\Delta H_{\text{гор}}^{25} = -(\Delta H_X + \Delta H_Y) - 60,1 + 155,3 = -(\Delta H_X + \Delta H_Y + 95,2 \text{ ккал/моль}),$$

где ΔH_X и ΔH_Y — теплоты горения соответствующих моноциклов.

На основании полученных нами величин по теплотам горения бициклов и теплоты горения *транс*-декалина [14] рассчитаны изменения энтальпии при изомеризации в жидком состоянии при 25°: дициклопентила в *транс*-декалин ($\Delta H'_{\text{из}}$), циклопентилциклогексана в *транс*- β -метилдекалин ($\Delta H''_{\text{из}}$) и дициклопентилметана в *транс*- β -метилдекалин ($\Delta H'''_{\text{из}}$):

$$\Delta H'_{\text{из}} = -1513,5 + 1500,3 = -13,2 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H''_{\text{из}} = -1662,7 + 1654,5 = -8,2 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H'''_{\text{из}} = -1668,7 + 1654,5 = -14,2 \text{ ккал/моль}.$$

Интересно отметить, что изменение энтальпии изомеризации двух дициклов с пятичленными кольцами в соответствующие соединения с шестичленными кольцами близки между собой ($-\Delta H'_{\text{из}} = 13,2$; $-\Delta H'''_{\text{из}} = 14,2$ ккал/моль). Энтальпия изомеризации бициклана, состоящего из пятичленного и шестичленного колец ($-\Delta H''_{\text{из}} = 8,2$ ккал/моль), в соответствующее соединение с шестичленными кольцами отличается от указанных величин примерно на энтальпию циклизации пятичленного кольца (5—6 ккал/моль).

Выводы

Определены теплоты горения при 25° дициклопентила, дициклопентилметана, циклопентилциклогексана, циклопентилциклогептана, дициклопентила и *транс*- β -метилдекалина.

Предложен способ расчета теплот горения различных бициклов по теплотам горения моноциклов и изменению энтальпии реакции образования бициклов из моноциклов.

Дано соотношение для расчета теплот горения декалинов, замещенных в β -положении алкильным радикалом.

Рассчитаны теплоты изомеризации бициклов в *транс*-декалин или в *транс*- β -метилдекалин.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
25.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Greenshields a. F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 62, 271, 1958.
2. В. М. Татевский, Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах, М., 1953.
3. а) J. A. Goodman a. P. H. Wise, J. Amer. Chem. Soc., 73, 850, 1951;
б) K. T. Serijan a. P. H. Wise, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4766, 5191,

- 1951; 74, 365, 1952; в) R. M. Caves, R. L. McLanghlin a. P. H. Wise, J. Amer. Chem. Soc., 76, 522 1954; г) J. H. Lamneck, jr, a. P. H. Wise, J. Amer. Soc., 76, 5108, 1954.
4. Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина, М. И. Спектор, Ж. общ. химии, 7, 1581, 1937.
 5. И. Е. Соснина, Т. А. Словохотова, Т. П. Юдкина, Вестн. Моск. ун-та, № 3, 1959.
 6. Т. А. Словохотова, М. Б. Турова-Поляк, И. И. Горон, Ж. общ. химии, 27, 900, 1957.
 7. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Е. Г. Трещова, Вестн. Моск. ун-та, 143, 1959.
 8. А. Г. Аникин, Я. И. Герасимов, Г. М. Дугачева, Докл. АН СССР, 110, 576, 1950.
 9. F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 6, 1, 37, 1931.
 10. E. J. Prosen a. F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 33, 255, 1944.
 11. E. J. Prosen a. F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 27, 289, 1941.
 12. R. Spitzer, a. H. M. Huffman, J. Amer. Chem. Soc., 69, 241, 1947.
 13. S. J. Kaarsemaker a. J. Coops, Rec. trav. chim., 71, 261, 1952.
 14. G. F. Davies a. E. C. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1585, 1941.
 15. E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 36, 462, 1946.
-

HEATS OF COMBUSTION OF SOME BICYCLANES

*M. P. Kozina, S. M. Skuratov, S. M. Stekher, I. E. Sosnina,
M. B. Turova-Poliak (Moscow)*

Summary

The heats of combustion of some bicyclanes have been determined at 25°. A method has been proposed for calculating the heats of combustion of bicyclanes from the heats of combustion for monocyclanes and the change in enthalpy of the reaction of formation of bicyclanes from monocyclanes. An expression has been given for the calculation of the heats of combustion of decalins substituted in the β position by alkyl radicals. The heats of isomerization of bicyclanes to trans decalin or trans β -methyldecalin have been calculated.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА ЭМУЛЬСИОННОГО
ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ*Р. В. Кучер, С. Д. Казьмин и В. Д. Енальев*

По современным представлениям многие цепные процессы протекают через ряд макроскопических стадий, которые могут разделяться во времени [1]. Каждая из этих стадий характеризуется течением одной или нескольких реакций с образованием различных промежуточных продуктов. Таким образом, при рациональном управлении цепным процессом необходимо учитывать его глубину, т. е. природу той макроскопической стадии, которую проходит реакция в данное время. Исходя из сказанного, очень важным является выбор условий инициирования как метода воздействия на цепную реакцию. Естественно, что эффективность инициирования должна зависеть от природы иницирующих радикалов (их активности), а также от реакционной способности компонентов системы.

Из имеющихся в литературе по этому вопросу данных следует, что одни и те же вещества при иницировании цепных процессов могут либо стимулировать реакцию, либо тормозить ее [2]. Это необходимо учитывать при выборе наиболее рациональных условий иницирования цепных процессов.

В настоящей работе изучалось иницирование жидкофазного эмульсионного окисления алкилароматических углеводородов перекисью водорода. Изучение иницирования окисления этих углеводородов представляет большой практический интерес, например, в связи с синтезом гидроперекисных соединений — инициаторов полимеризации, а также при производстве фенола и ацетона путем окисления изопропилбензола до гидроперекиси [3].

Экспериментальная часть

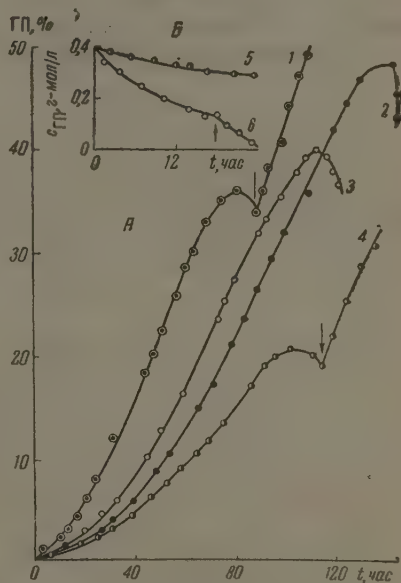
Окислению подвергались технический изопропилбензол (ИПБ), а также 1,1-дифенилэтан и 1-фенил-1-*n*-толилэтан, синтезированные нами путем конденсации стирола в присутствии серной кислоты при $t = 15-20^\circ$ с бензолом и толуолом соответственно [4]. Перед окислением углеводороды тщательно очищались многократным взбалтыванием с концентрированной серной кислотой и щелочью, промывались водой, 5%-ным раствором перманганата калия, снова водой и перегонялись. Окислению подвергались фракции, выкипающие в пределах $\pm 1,5^\circ$ от температуры кипения соответствующего углеводорода. Реакция проводилась при $t = 85^\circ$ в стеклянных реакторах типа «эрлифта», в которых перемешивание реакционной массы осуществляется током воздуха, барботируемого через пористую стеклянную перегородку. Водной фазой во всех случаях служил 0,1 *N* раствор углекислого натрия. Соотношение между объемами углеводородной и водной фаз равнялось 1 : 3. Через определенные промежутки времени отбирались пробы (в количестве 5 мл) и анализировались на содержание гидроперекиси. Анализ проводился йодометрически с потенциометрическим титрованием до нуля [5].

Окисление указанных углеводородов в эмульсионных системах носит автокаталитический характер. Действие перекиси водорода на процесс весьма специфично и в сильной степени зависит не только от природы углеводорода, но и от времени ее введения в реакционную систему. Так, при окислении 1,1-дифенилэтана введение перекиси водорода по ходу процесса через каждые 4—8 час. благоприятно влияет на ход цепного превращения. Скорость реакции повышается, а предельный выход гидроперекиси

си 1,1-дифенилэтана возрастает и достигает $\sim 50\%$, т. е. увеличивается более чем в два раза (рис. 1, А).

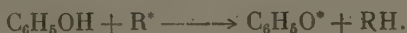
При окислении же изопропилбензола введение H_2O_2 по ходу процесса приводит к обратным результатам: скорость меняется мало, а предельный выход гидроперекиси изопропилбензола понижается (рис. 2, А). При кратковременном иницировании начальной стадии процесса снижения величины индукционного периода ни в случае изопропилбензола, ни в случае окисления 1,1-дифенилэтана и 1-фенил-1-*n*-толилэтана не наблюдалось. Однако во всех случаях введение перекиси водорода в реакционную массу ко времени

Рис. 1. А — кривые накопления гидроперекисей при эмульсионном окислении углеводородов: 1—1-фенил-1-*n*-толилэтан, после достижения максимума, добавка $0,035 \text{ г-моль/л}$ H_2O_2 ; 2—1,1-дифенилэтан, добавка H_2O_2 по $0,035 \text{ г-моль/л}$ через 8 час.; 3—1,1-дифенилэтан, добавка H_2O_2 по $0,01 \text{ г-моль/л}$ через 4 час.; 4—1,1-дифенилэтан, после достижения максимума; добавка $0,04 \text{ г-моль/л}$ H_2O_2 ; Б — разложение гидроперекиси 1,1-дифенилэтана; 5 — без добавок H_2O_2 ; 6 — с добавкой H_2O_2 по $0,01 \text{ г-моль/л}$ в моменты, обозначенные стрелками



«загиба» кинетических кривых накопления гидроперекиси приводит к одинаковому эффекту: процесс накопления гидроперекиси возобновляется и идет с большей скоростью, чем максимальная скорость реакции, до введения H_2O_2 . Через некоторое время снова наступает торможение, и операция «омоложения» системы может быть повторена.

Такое действие перекиси водорода скорее напоминает растормаживание заторможенной реакции, чем ее иницирование. Для проверки этой точки зрения нами был поставлен опыт с воздействием перекиси водорода на заторможенную ингибитором реакцию. С этой целью развившаяся реакция окисления изопропилбензола останавливалась введением небольшого количества ($0,01 \text{ г-моль/л}$) фенола, который обрывает цепи окисления по реакции:



Малоактивные радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^*$ затем рекомбинируют. Как видно из рис. 3, введение перекиси водорода растормаживает процесс, в результате его на кинетической кривой наблюдается резкий излом. Это подтверждает мысль о том, что перекись водорода, будучи введена в систему на поздних стадиях, когда останавливается процесс накопления гидроперекисей, действует, очевидно, как агент, снимающий торможение реакции.

Иницирование развившейся вырожденно-разветвленной реакции окисления углеводородов происходит почти исключительно за счет разложения на радикалы гидроперекиси. Поэтому изучение распада гидроперекиси может пролить свет на особенности цепного превращения углеводородов. Данные по изучению распада гидроперекиси 1,1-дифенилэтана и изопропилбензола представлены на рис. 1 и 2, Б. Отчетливо видно, что при введении H_2O_2 в систему в начале и в середине процесса наблюдается

увеличение скорости разложения гидроперекиси. При изучении кинетики разложения гидроперекиси изопропилбензола в среде кумола, Фордгем и Вильямс [6] установили, что процесс распада гидроперекиси является сложной реакцией, подчиняющейся уравнению

$$-\frac{d(\text{ROOH})}{dt} = k_1(\text{ROOH}) + k_2(\text{ROOH})^{1/2}, \quad (1)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций мономолекулярного и цепного разложения гидроперекисей. Наблюдаемое нами ускорение при введе-

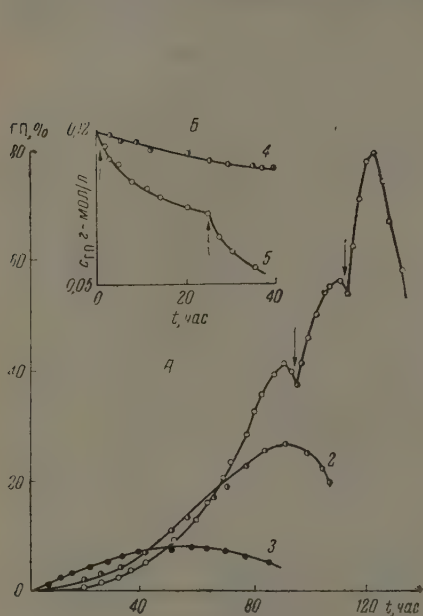


Рис. 2

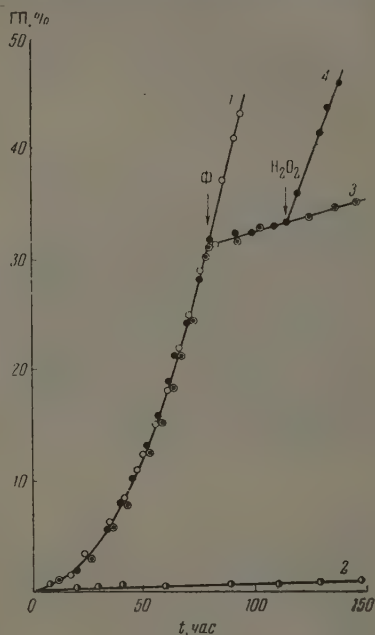


Рис. 3

Рис. 2. А — кривые накопления гидроперекиси при эмульсионном окислении изопропилбензола: 1 — с добавками H_2O_2 0,015 г-моль/л в моменты, обозначенные стрелками; 2 — 0,015 г-моль/л через 8 час.; 3 — 0,03 г-моль/л через 4 час.; Б — разложение гидроперекиси изопропилбензола; 4 — без добавок H_2O_2 ; 5 — с добавками H_2O_2 0,01 г-моль/л в моменты, обозначенные стрелками

Рис. 3. 1, 3, 4 — кинетические кривые накопления гидроперекиси при окислении изопропилбензола в эмульсии. Стрелками обозначено время введения в систему фенола 0,01 г-моль/л и H_2O_2 (0,015 г-моль/л); 2 — введение фенола в исходную эмульсию

нии H_2O_2 , легко распадающейся на радикалы при температуре процесса, может быть отнесено за счет увеличения скорости цепного разложения, так как в противном случае (при увеличении скорости мономолекулярной реакции) на кинетической кривой накопления гидроперекиси при введении H_2O_2 не должен был бы наблюдаться излом в сторону возрастания скорости процесса.

Обсуждение результатов

В литературе имеются указания на ускоряющее действие различных инициаторов окисления [7], причем высказывается мысль о целесообразности кратковременного воздействия на реакцию в начальный период ее развития. Постоянное иницирование оказывается ненужным, а в ряде слу-

чаев ведет к отрицательным результатам. Такая точка зрения несколько упрощает вопрос и, естественно, не может претендовать на универсальность, так как не учитывает активности вводимых в систему радикалов и сводит процесс иницирования к увеличению концентрации радикалов цепи.

Действие перекиси водорода на процесс окисления изопропилбензола, 1,1-дифенилэтана и 1-фенил-1-*n*-толилэтана весьма своеобразно и на первый взгляд даже противоречиво: резкое возрастание скорости и повышение выхода при иницировании поздней стадии реакции и практически отсутствие эффекта при иницировании в начале процесса; повышение скорости образования и конечного выхода гидроперекиси при введении H_2O_2 по ходу реакции при окислении 1,1-дифенилэтана и снижение конечного выхода гидроперекиси практически при тех же скоростях при окислении изопропилбензола. Такова общая картина влияния H_2O_2 на процесс окисления углеводов. Заметна, однако, общая тенденция повышения эффекта воздействия при переходе от ранних к более поздним стадиям реакции. Это наводит на мысль, что влияние H_2O_2 на процесс окисления связано с накоплением в реакционной системе продуктов реакции. Об этом свидетельствует и факт снятия тормозящего действия фенола при окислении изопропилбензола.

Образующиеся при окислении углеводов кислородсодержащие продукты вовлекаются в цепной процесс, приводя к замедлению реакции образования гидроперекиси и снижению предельной концентрации последней. Будучи более реакционноспособными, чем исходный углеводород, продукты реакции уже при сравнительно малых концентрациях могут сильно изменить общую картину. Поэтому с развитием реакции, с изменением состава реакционной массы и ее природы свойства системы могут резко измениться.

Тот факт, что иницирование процесса перекисью водорода в начальный период, когда олеофаза представляет собой чистый углеводород, не приводит к сокращению индукционного периода, говорит о том, что процесс иницирования не может быть сведен лишь к повышению концентрации радикалов цепи. По-видимому, радикалы, образующиеся при разложении H_2O_2 , не могут начинать новые цепи, вступая в реакцию с углеводородом. Незначительное начальное ускорение процесса окисления при больших дозах H_2O_2 в случае изопропилбензола, по-видимому, связано с реакцией окисления углеводорода перекисью. С развитием реакции происходит накопление в системе продуктов, способных к взаимодействию с радикалами инициатора. Поэтому эффективность иницирования должна возрастать с глубиной процесса. Если в результате такого взаимодействия будут образовываться радикалы, близкие по активности к радикалам цепи, то иницирование приведет к возрастанию общей скорости окисления. В противном случае будет наблюдаться ускорение расходования компонента, вступающего в реакцию с радикалами инициатора, и понижение общей скорости процесса. Но даже и в этом, втором, случае последствия кратковременного иницирования для процесса могут быть благоприятными. Рассмотрим более детально этот случай.

Если торможение реакции происходит в результате замены активных радикалов цепи R_0 на малоактивные R_1 , возникающие при реакции R_0 с продуктом J (ингибитор), образующимся из гидроперекиси, то в случае образования J по цепному механизму уравнение, описывающее кинетику его накопления, имеет вид

$$\frac{dJ}{dt} = k_1(\text{ROOH})(R_0) - k_2(J)n,$$

где k_1 , k_2 — константы скорости реакций, цепного образования и расхо-

дования продукта J; n — общая концентрация радикалов, равная

$$\sqrt{[w_{in} + k_3(\text{ROOH})]/k_4};$$

k_3 , k_4 — константы скорости реакции вырожденного разветвления и обрыва соответственно.

Общая концентрация радикалов R_0 при условии цепного инициирования определяется соотношением

$$R_0 = \frac{k_3 k_4^{1/2} (\text{ROOH})}{[w_{in} + k_3(\text{ROOH})]^{1/2}}.$$

Отсюда видно, что чем больше скорость инициирования, тем меньше скорость образования продукта J и больше скорость его расходования.

При достаточно больших w_{in} уменьшение J будет описываться мономолекулярным законом. При временах инициирования

$$t_{in} \geq \frac{2}{k_2} \sqrt{\frac{k_4}{w_{in} + k_3(\text{ROOH})}}$$

ингибитор будет разрушаться практически полностью. Поэтому кратковременное инициирование заторможенной реакции, приводящее к разрушению ингибитора, должно иметь своим следствием возобновление процесса со скоростью, которую может обеспечить вырожденное разветвление при данном содержании гидроперекиси. Рассмотрение случая, когда ингибитор образуется молекулярным путем из гидроперекиси, приводит к таким же выводам, с той лишь разницей, что время, необходимое на разрушение ингибитора, должно быть больше, чем в первом случае, так как инициирование не тормозит скорости его образования.

Таким образом, вышеизложенное позволяет понять природу действия перекиси водорода на процесс окисления изучаемых углеводов.

Выводы

1. Исследовано инициирование перекисью водорода жидкофазного эмульсионного окисления изопропилбензола, 1,1-дифенилэтана и 1-фенил-, 1-*n*-толилэтана. Показано, что действие перекиси водорода зависит от природы углеводорода и от времени введения перекиси. Постоянное инициирование перекисью водорода приводит к интенсификации окисления 1,1-дифенилэтана и к ухудшению окисления кумола.

2. Введение в окисляющуюся систему перекиси водорода ко времени достижения предельной концентрации гидроперекиси в случае всех углеводов приводит к возобновлению накопления гидроперекисей. Последнее связано с взаимодействием перекиси водорода с образовавшимся ингибитором, что подтверждается опытами по «растормаживанию» перекисью водорода заингибированной фенолом системы.

3. Анализ процесса инициирования окисления углеводов показывает, что действие инициатора зависит от реакционной способности компонентов реакционной смеси. Малоактивные радикалы, не инициирующие реакцию в начальной стадии, могут приводить к инициированию ее на более глубоких стадиях, что связано с расходом образовавшегося в результате реакции ингибитора.

Львовский университет
им. Ив. Франко

Поступила
3.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Э м а н у э л ь, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1956, стр. 117.
2. Н. Н. С е м е н о в, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.

3. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Химическая наука и промышленность, № 3, 287, 1956.
 4. Т. И. Юрженко, К. С. Григорьева, Н. В. Арефьев, М. Р. Виленская, Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе», Изд-во АН СССР, 1959, стр. 227.
 5. V. Kokatnur, M. Jelling, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1432, 1941.
 6. J. W. Fordham, H. L. Williams, Canad. J. Chem., 27B, 913, 1954.
 7. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 110, 245, 1956.
-

HYDROGEN PEROXIDE INITIATION OF THE EMULSION OXIDATION OF ALKAROMATIC HYDROCARBONS

R. V. Kucher, S. D. Kaz'min and V. D. Enal'ev (Lvov)

Summary

The efficiency with which hydrogen peroxide initiates the oxidation of isopropylbenzene, 1,1-diphenylethane and 1-phenyl-1-p-tolyethane depends upon the nature of the hydrocarbon and upon the time of addition of the initiator. In all cases the addition of hydrogen peroxide at the moment of cessation of peroxide accumulation in the system leads to resumption of the reaction. The effect of H_2O_2 on the oxidation process is connected with the accumulation of reaction products in the system. Hydrogen peroxide radicals react with the inhibitor formed which releases the reaction. Analysis of the initiation of hydrocarbon oxidation shows that radicals of low activity that do not initiate the reaction at its initial stages may initiate it at more advanced stages, owing to consumption of the inhibitor formed during the reaction.

РОЛЬ ПЕРЕХОДНОГО АКТИВИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

А. И. Леонов

В наших работах [1, 2] изучено влияние газовой среды на спекание и собирательную рекристаллизацию окислов при высоких температурах. Максимальное активирование спекания и собирательной рекристаллизации наблюдается тогда, когда парциальное давление кислорода в газовой фазе равняется упругости диссоциации окисла. В этих условиях возникает переходное активированное состояние вещества, в котором оно обладает повышенной реакционной способностью.

В работах [3] показано, что при фазовых превращениях в твердых телах наблюдается возрастание реакционной способности вещества (эффект Хедвалла). Так, например, при реакции окисла кобальта (Co_3O_4) с кварцем (см. [3], стр. 187) наблюдается ускорение реакции в определенных интервалах температур. Первое ускорение реакции вызвано $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращением кварца при 575° , второе, начинающееся при 800° , — диссоциацией $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Эффект Хедвалла также обусловлен возникновением переходного активированного состояния вещества. В настоящей статье рассматриваются экспериментальные данные, указывающие на большое значение переходного активированного состояния в кинетике многих физико-химических процессов.

Условия возникновения переходного активированного состояния. Природа активированного состояния с наибольшей отчетливостью обнаруживается в критических явлениях, при фазовых переходах и процессах диссоциации. Опыт установлено, что при нагревании какой-либо жидкости достигается такая предельная (критическая) температура (и критическое давление), при которой вместо двух агрегатных состояний (жидкость и пар) возможно только одно состояние, называемое критическим состоянием. Возникающая критическая фаза представляет собой предел двухфазного состояния, когда обе равновесные сосуществующие фазы становятся тождественными [4, 5].

По данным [6], вода в области критического состояния характеризуется возрастанием теплоемкости, значения которой проходят через максимум. В критическом состоянии указанным свойством обладают углекислота, кислород, водород, аргон и другие вещества, критические константы которых даны в [7].

Прохождение через максимум теплоемкости характерно также и для твердых кристаллических веществ при полиморфных превращениях в них. В работах [8, 9, 10] произведены измерения теплоемкости кварца в области температур, где происходит $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращение кварца. Аномальный рост теплоемкости, связанный с $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -превращением кварца, начинается около 553° и заканчивается около 577° с максимальным значением теплоемкости при $574,1^\circ$.

Общим для всех критических явлений и фазовых переходов представляется прохождение через максимум теплоемкости, вызванное разрушением связей в веществе [11, 12, 13]. Рост теплоемкости происходит за счет тепла, подводимого извне для компенсации кинетической энергии, затраченной на разрушение связей. Такое состояние вещества возникает

при условиях, когда изменение свободной энергии фазового перехода ΔF равно 0.

При фазовых превращениях наблюдается возрастание активности вещества, проявляющееся во многих свойствах. Хедвалл, Хедин и Андерсон [14] обнаружили, что скорость растворения металлических меди и висмута в слабом растворе азотной кислоты имеет максимум соответственно около 70 и 75°, т. е. при температурах, когда происходят полиморфные превращения в этих элементах. Максимум скорости растворения наблюдается как при нагревании, так и при охлаждении вещества.

При диссоциации окислов (изменении валентности) также возникает переходное активное состояние, как это показано в опытах по спеканию окиси меди [11]. Как видно из рис. 1, при изотермическом нагревании окиси

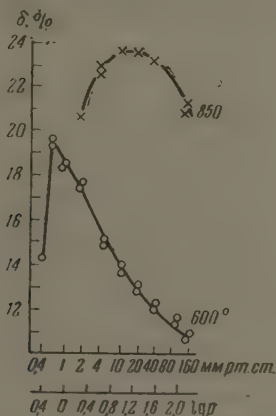


Рис. 1

Рис. 1. Влияние давления кислорода на величину линейной усадки окиси меди при обжиге [1]. Выдержка при заданных температурах 1 час.

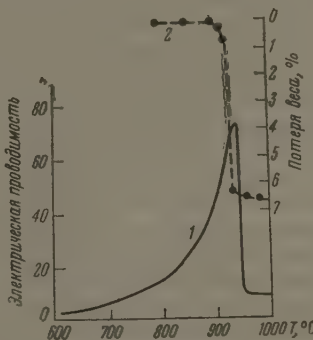


Рис. 2

Рис. 2. 1 — электрическая проводимость окисла кобальта (Co_3O_4) при различных температурах (в относительных единицах) [16]; 2 — кривая потери веса окисла кобальта

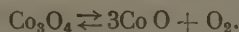
меди (800°) по мере уменьшения давления кислорода в печи величина линейной усадки образцов из окиси меди возрастает и достигает максимального значения при давлении кислорода 1 мм рт. ст., когда начинается образование закиси меди. При 850° максимум спекания находится в пределах 10—20 мм рт. ст. Как видно из приведенных данных, максимальная величина усадки наблюдается тогда, когда давление кислорода в газовой фазе равно упругости диссоциации окиси меди [15], т. е. когда свободная энергия реакции $2CuO = Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$ равна нулю ($\Delta F = 0$).

Электропроводность полупроводниковых окислов проходит через максимум в условиях возникновения переходного активного состояния, как это видно из опытов с окислом кобальта [16]. Электрическая проводимость нагреваемого на воздухе окисла кобальта интенсивно возрастает (рис. 2) примерно от 800°, достигая максимума около 930°, а затем круто убывает. Согласно полученной нами кривой потери веса (рис. 2, кривая 2) Co_3O_4 на воздухе устойчив до 930°, так как упругость диссоциации Co_3O_4 [17] в указанном интервале температур меньше давления кислорода в воздухе (160 мм рт. ст.):

$T, ^\circ C$	800°	850°	900°	970°
$P_{O_2}(Co_3O_4), \text{ мм рт. ст.}$	10	28	144	765

Однако окисел находится в динамическом взаимодействии с кислородом

дом воздуха, которое может быть выражено формулой



Чем выше температура, тем интенсивнее протекает этот процесс и достигает максимального развития около 930° , когда свободная энергия реакции равна нулю:

$$\Delta F = -RT \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}} = 0,$$

где p'_{O_2} — упругость диссоциации Co_3O_4 ; p_{O_2} — парциальное давление кислорода в воздухе; R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Выше 930° образуется CoO , электрическая проводимость которого низка, так как упругость диссоциации очень мала, $p_{\text{O}_2} = 6,6 \cdot 10^{-11}$ атм. при 1100° (см. [16], стр. 563). Активное состояние, возникающее при рассмотренных критических явлениях, полиморфных превращениях и при диссоциативных процессах в окислах, характеризуется максимальным развитием переходов атомов между равновесными фазами, что соответствует максимальному развитию ангармонических колебаний частиц в веществе [18, 19, 20]. Многие изменения свойств веществ обусловлены этим явлением: возрастание теплоемкости, скорости диффузии атомов, реакционной способности. Для химической кинетики является весьма важным то обстоятельство, что вещество может находиться в переходном активном состоянии сколь угодно длительное время, если сохраняются условия, необходимые для его существования (температура, давление). В поликристаллических телах переходное активное состояние проявляется в значительном температурном интервале, что видно из данных о скорости растворения висмута и меди в растворе азотной кислоты [14] и из температурной зависимости электрической проводимости окисла кобальта (рис. 2); оно может проявляться также в широком интервале давлений кислорода, например, при изотермическом спекании окиси меди (рис. 1). Очевидно, поверхностные атомы окисла, обладающие избыточной свободной энергией по сравнению с атомами, находящимися в объеме, вступают в активное состояние при более низкой температуре или при более высоком парциальном давлении кислорода в газовой фазе, чем атомы в объеме. В зависимости от внешних условий в активном состоянии может находиться или все тело, или только поверхностные атомы его, или поверхностные химические соединения и единичные комплексы, образованные с адсорбированными из газовой среды или из раствора чужеродными молекулами или атомами. Благодаря этим свойствам активное состояние может проявляться в различных процессах: в твердофазовых реакциях, в гетерогенном катализе, в гомогенных реакциях, в растворах и газах.

О единой природе влияния газовой среды на скорость физико-химических процессов в окислах. Реакция $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$. Методика опытов была следующая. Исходные окислы MgO и Al_2O_3 предварительно прокаливались 2 часа при 1000° , затем измельчались до прохождения через сито 200 меш. Эквимолекулярные смеси готовились путем смешения окислов в агатовой ступке. Нагревание проб до 1400° осуществлялось в платиновой печи выше 1400° — в молибденовой трубчатой печи [2]. Опыты в водороде проводились с введением в печь древесного угля, при наличии которого снижалось парциальное давление паров воды по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$ и тем самым понижалось парциальное давление кислорода, образующегося в результате диссоциации паров воды. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, реакция образования шпинели протекала более интенсивно в водороде, чем в воздухе.

Спекание и собирательная рекристаллизация окиси магния также протекали более интенсивно в водороде, чем в воздухе, что показано в табл. 2.

Таблица 1

Влияние газовой среды на протекание реакции $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$

t, °C	Выдержка, мин.	Количество образовавшегося MgAl_2O_4 , %	
		в воздухе	в водороде
1150	30	11,8	41,0
1200	60	47,2	93,0

Таблица 2

Спекание окиси магния. Температура обжига 1500°, продолжительность 1 час

Показатели спекания	Атмосфера	
	воздух	водород
Линейная усадка, %	7,2	18,0
Объемный вес, г/см^3	2,13	3,21
Удельный вес, г/см^3	3,56	3,58
Открытая пористость, %	39,85	9,63
Истинная пористость, %	40,10	10,20

Влияние газовой среды на рекристаллизацию окиси магния изучалось при температуре 1750° и выдержке 2 часа. В образцах, нагревавшихся на воздухе, кристаллы были мелкие, не превышали 24 μ , а при нагревании в водороде достигали 160 μ .

Интенсивное протекание реакции образования шпинели, спекания и роста кристаллов окиси магния в водороде объясняется возникновением активного состояния окиси магния, так как давление кислорода в атмосфере водорода было соизмеримо с упругостью диссоциации окиси магния, величина которой при 1750° равна $1,4 \cdot 10^{-6}$ атм [21].

Реакция $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$. Опыты проводились в аргоне, содержащем 0,4% кислорода, и в очищенном аргоне. Аргон очищался от кислорода путем пропускания его через трубчатые печи, наполненные стружками из металлического магния, при температуре 600°. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, образование ZnAl_2O_4 в очищенном аргоне происходило интенсивнее в два и более раз, чем в аргоне, содержащем 0,4% кислорода.

Представляет интерес сопоставить полученные нами данные (табл. 3) о воздействии газовой среды на кинетику реакции $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ с имеющимися экспериментальными данными о каталитической активности и электропроводности окиси цинка в зависимости от состава газовой среды. Мясников и Ишеевский [22] исследовали связь между каталитическими и полупроводниковыми свойствами окиси цинка. Параллельно определялись каталитическая активность окиси цинка в реакции дегидрирования изопропилового спирта, приводящей к образованию ацетона, и электропроводность ZnO в ходе реакции. Опыты проводились в чистых азоте и водороде, а также в смесях газов ($\text{N}_2 + 0,4\% \text{O}_2$ и $\text{H}_2 + 3\% \text{O}_2$). Как показывают измерения, наличие 0,4% кислорода снижает скорость реакции при температуре около 300° в два с лишним раза. В присутствии кислорода электропроводность окиси цинка уменьшается в зависимости от температуры в 2—5 раз. Аналогичные результаты были получены при опытах в атмосфере водорода и в смеси $\text{H}_2 + 3\% \text{O}_2$.

Таблица 3

Влияние газовой среды на протекание реакции $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$

t, °C	Выдержка, мин.	Количество образовавшегося ZnAl_2O_4 , %	
		аргон + 0,4% O_2	аргон очищенный
900	60	5,5	12
950	60	20,0	60,5
1000	60	35,0	89,7

Наличие общей зависимости реакционной способности, каталитической активности и электропроводности окиси цинка от состава газовой среды указывает на то, что в основе активирования этих процессов лежит одна и та же причина, которой является возникновение активного состояния окиси цинка при опытах в среде очищенных от кислорода аргоне или азоте.

О механизме окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах, применяемых в производстве серной кислоты. Скорость гомогенного взаимодействия двуокиси серы с кислородом неизмеримо мала. Исследования [23] показали, что катализаторы состава $V_2O_5 \cdot 0,1 Me_2SO_4$ (Me означает K или Na) обладают очень высокой активностью, которая, однако, проявляется в ограниченном интервале температур ($495-520^\circ$).

Оба катализатора при температурах ниже 490° оказались малоактивными — при 460° константа скорости реакции составляла всего 0,03 и степень превращения очень низка. Активность начинала заметно возрастать при 475° . На катализаторе, содержащем добавку сульфата калия, при 495° степень превращения достигала 55%, и константа скорости равнялась 2. Повышение температуры до 505° вызвало рост константы скорости до 4,2. При дальнейшем повышении температуры константа скорости реакции в интервале $505-520^\circ$ значительно снижалась до 1,6. Исследование образца катализатора пентокси ванадия, активированного сульфатом натрия, привело к тем же результатам, что и для калиевого. Максимум активности находился в том же температурном интервале, но наибольшая активность была приблизительно на 40% ниже. В результате химического, микроскопического и рентгенографического исследований было найдено, что катализатор ниже 485° (низкоактивный) содержал четырехвалентный ванадий в виде сульфата ванадила ($2VOSO_4$); в области максимума активности в катализаторе обнаружены как четырехвалентный, так и пятивалентный ванадий; выше максимума активности в малоактивном катализаторе обнаруживался пятивалентный ванадий.

Из рассмотренных экспериментальных данных видно, что в области температур $495-520^\circ$ в катализаторе происходит изменение валентности ванадия, в результате чего возникает активное состояние, обуславливающее максимальную активность катализатора в указанном интервале температур. Введенные добавки K_2SO_4 или Na_2SO_4 ускоряют обратимые превращения $V_2O_4 + \frac{1}{2} O \rightleftharpoons V_2O_5$, благодаря чему и возрастает активность катализатора.

Влияние адсорбированной воды на активность силико-алюминиевого катализатора. Хиндин, Облад и Миллс [24] изучали влияние адсорбированной катализатором воды на каталитическую изомеризацию и крекинг углеводородов.

Методика опытов была следующая. Силико-алюминиевый катализатор высушивался при 525° в вакууме (10^{-3} мм. рт. ст.) в течение 1 часа. После сушки катализатор содержал 0,7 вес. % воды. Затем катализатор вновь гидратировался до различного содержания воды. Таким образом, опыты по изомеризации и крекингу углеводородов проводились с силико-алюминиевыми катализаторами, отличающимися по количеству адсорбированной ими воды. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, изомеризация 2-метилпентана в 3-метилпентан над высушенным при 525° катализатором протекала незначительно (1%). Активность изомеризации возросла до 21% после дополнительной адсорбции 0,05 вес. % воды. Однако при дальнейшем увеличении адсорбированной воды скорость реакции понижалась. Аналогичная зависимость от содержания адсорбированной воды наблюдалась и для реакции изомеризации *n*-гексана. Скорость крекинга 2-метилпентана и *n*-гексана также определялась содержанием воды в катализаторе, как показано в табл. 4.

Полагаем, что в рассмотренных опытах активирующее действие воды на реакции изомеризации и крекинга углеводородов обуславливается возникновением активного состояния гидратных комплексов, образовавшихся на поверхности катализатора. Как указывалось выше, активное состояние зависит от соотношения упругости диссоциации поверхностных гидратов и давления паров воды в газовой фазе, и достигает максимального развития при их равенстве. Катализатор имеет активные центры с различной энергией адсорбции, и реакции протекают на центрах с определенной энергией. При содержании адсорбированной воды в катализаторе $0,7 \pm 0,05 = 0,75\%$ и при температуре опыта, рав-

ной 100°, вероятно, упругость диссоциации активных комплексов равна давлению паров воды в реакторе, скорость изомеризации и крекинга максимальная. Когда количество воды в системе меньше 0,75%, происходит ее десорбция, центры утрачивают активность и скорость реакции

Таблица 4

Влияние регидратации силико-алюминиевого катализатора на скорость изомеризации и крекинга углеводородов

Длительность реакции 1 час

Углеводород	Температура реакции, °С	Количество дополнительно адсорбированной воды катализатором, вес. %	Изомеризация, %	Крекинг, %
2-метилпентан	100	0	1	0
»	100	0,05	21	6
»	100	0,09	15	4
»	100	0,26	11	0
»	100	0,64	4	0
n-Гексан	250	0	2	3
»	250	0,06	5	5
»	250	0,1	4	6
»	250	0,60	2	3

уменьшается. При содержании воды в катализаторе более 0,75% давление паров воды в газовой фазе (в реакторе) становится выше упругости диссоциации гидратных комплексов, активное состояние подавляется и скорость реакции уменьшается. Оптимальные условия изомеризации и крекинга *n*-гексана создаются при температуре 250° и содержании воды в пределах 0,76—0,80 вес. %.

Желательно дальнейшее экспериментальное изучение механизма действия адсорбированной воды на реакционную способность и каталитическую активность окислов.

Выводы

Рассмотренные экспериментальные данные указывают, что активное состояние, возникающее при критических явлениях, полиморфных превращениях или при диссоциативных процессах в окислах, характеризуется максимальным развитием переходов атомов между равновесными фазами. Многие изменения свойств веществ обусловлены этим явлением: возрастание теплоемкости, скорости диффузии атомов, реакционной способности. Для химической кинетики является весьма важным то обстоятельство, что вещество может находиться в активном состоянии сколь угодно длительное время, если сохраняются условия, необходимые для его существования (температура, давление).

В зависимости от внешних условий в активном состоянии могут находиться все тело или только поверхностные атомы его, или поверхностные химические соединения и единичные комплексы, образованные с адсорбированными из газовой среды или из раствора чужеродными молекулами или атомами. Благодаря этому свойству активное состояние является фактором, активирующим многие физико-химические процессы: химические реакции, каталитические процессы, кристаллизацию, спекание. Путем регулирования температуры или состава газовой среды можно возбуждать активное состояние реагирующих окислов или поверхностных химических соединений на катализаторах и тем самым создавать оптимальные условия для протекания химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Леонов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 5, 805, 1955.
2. А. И. Леонов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 12, 2073, 1959.
3. J. A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig, 1952.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, М.—Л., 1950, стр. 182.
5. А. Г. Столетов, Собр. соч., т. 1, Гостехиздат, 1939, стр. 276.
6. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 21, 1461, 1947.
7. Техническая энциклопедия, Справочник физ.-хим. техн. величин, 5, М., 1930, стр. 403.
8. W. White, Amer. J. Sci., 47, 1, 1919.
9. H. Moser, Phys. Z., 37, 737, 1936.
10. Н. Н. Синельников, Докл. АН СССР, 92, 372, 1953.
11. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 26, 1336, 1952.
12. Л. Ландау, Е. Лившиц, Статистическая физика, М.—Л., 1951.
13. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1087, 1955.
14. Handbuch der Katalyse, Bd. 6, Wien., 1943, S. 607.
15. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, 2, Металлургиздат, 1933, стр. 54.
16. J. W. Mellor, Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 14, London — N. Y., 1947, p. 585.
17. А. А. Байков, Собр. тр., т. II, Изд-во АН СССР, 1948, с. 297.
18. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1948.
19. Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, Изд. иностр. лит., М., 1947, с. 140.
20. С. Н. Задумкин, Ж. физ. химии, 33, 2601, 1959.
21. Г. Шенк, Физико-химия металлургических процессов, т. 1, Киев, 1935, с. 171, 202.
22. И. А. Мясников, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 99, 277, 1954.
23. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, М.—Л., 1954.
24. S. G. Hindin, A. G. Oblad, G. A. Mills. J. Amer. Chem. Soc., 77, 535, 1955.

THE PART PLAYED BY THE ACTIVATED TRANSITION STATE IN CHEMICAL KINETICS

A. I. Leonov (Leningrad)

Summary

An examination of the experimental data has shown that the activated transition state (ATS) arising during critical effects, polymorphous transitions or dissociative processes in oxides is characterized by maximum development of atomic transitions between equilibrium phases. Many changes in the properties of substances are due to this phenomenon. Among them are the increase in heat capacity, atomic diffusion rate and reactivity. A very important circumstance in chemical kinetics is that a substance may be in the ATS as long as the conditions required for its existence (temperature, pressure) are maintained. Depending upon the surrounding conditions, in the ATS may be the entire mass of substance or only its surface atoms, surface compounds, or scattered complexes, formed with foreign molecules adsorbed from the gaseous phase or from solution. Owing to this property the ATS is a factor activating many physicochemical processes: chemical reactions, catalytic processes, crystallization, sintering. By regulating the temperature or composition of the gaseous phase one may stimulate transition of the reacting oxides or surface compounds on catalysts to the ATS and in this way create optimal conditions for chemical reaction.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ — ЦИКЛОГЕКСАН — *n*-ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОВЕРКА ДАННЫХ

【А. Г. Морачевский и Чен Чжин-цин

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального исследования равновесия между жидкостью и паром в тройной системе бензол — циклогексан — *n*-пропиловый спирт при изобарических условиях (давление 760 мм рт. ст.). Экспериментальные данные подвергнуты термодинамической проверке по методу, предложенному В. Б. Коганом [1]. Предлагается ряд дополнений общего характера в развитие указанного метода.

Экспериментальная часть

Реактивы, использованные в работе, подвергались тщательной очистке. Чистота веществ контролировалась измерением показателя преломления n_D^{20} и плотности d_4^{20} . Бензол имел $n_D^{20}=1,5011$ и $d_4^{20}=0,8790$, циклогексан — $n_D^{20}=1,4263$ и $d_4^{20}=0,7784$, *n*-пропиловый спирт — $n_D^{20}=1,3852$ и $d_4^{20}=0,8036$.

Методика определения состава пара и температуры кипения растворов. В работе использовался прибор однократного испарения, который отличался от предложенного И. Н. Бушмакиным [2,3] только тем, что вместо приемника для конденсата пара поставлен трехходовой кран. Благодаря такой замене возможно отбирать малые количества конденсата и, следовательно, практически сохранять постоянство состава раствора, что имеет большое значение при исследовании тройных систем.

В настоящей работе все опыты проводились при давлении 760 мм рт. ст. Постоянство давления поддерживалось при помощи маностата.

Анализ. Определение состава двойных и тройных смесей выполнялось на основе измерений показателей преломления растворов. Для определения состава тройных смесей использовался метод извлечения [4]. Измерялся n_D^{20} тройного раствора и n_D^{20} двойной смеси бензола и циклогексана, образовавшейся после извлечения спирта из тройного раствора 70% серной кислотой. На рис. 1 показана зависимость показателя преломления от состава тройных растворов. Ошибка в определении состава тройных смесей не превышала $\pm 0,5\%$ для наиболее неблагоприятных концентрационных областей (большие содержания спирта). Для выполнения анализа было достаточно менее 0,5 мл раствора.

Экспериментальные данные. Для двойной системы бензол — циклогексан в литературе имеются надежные данные о равновесии жидкость — пар. Для построения диаграмм равновесия в тройной системе мы использовали результаты Торнтонна [5].

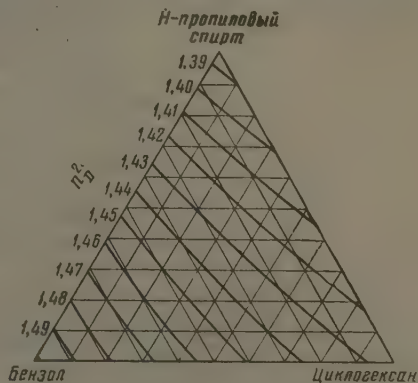


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от состава раствора в системе бензол — циклогексан — *n*-пропиловый спирт при 20°

Двойные системы бензол — *n*-пропиловый спирт и циклогексан — *n*-пропиловый спирт, насколько нам известно, ранее не исследовались. Полученные нами данные для этих систем приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Равновесие жидкость — пар в системе
бензол — *n*-пропиловый спирт

Содержание спирта, мол. %		Т. кип., °C (760 мм рт. ст.)
в растворе	в паре	
0,0	0,0	80,40
5,1	9,9	78,33
10,2	14,5	77,49
24,7	22,5	77,16
47,0	29,3	78,12
67,1	37,1	80,72
84,8	54,6	86,53
92,0	69,1	90,84
100,0	100,0	97,15

Таблица 2

Равновесие жидкость — пар в системе
циклогексан — *n*-пропиловый спирт

Содержание спирта, мол. %		Т. кип., °C (760 мм рт. ст.)
в растворе	в паре	
0,0	0,0	80,73
6,3	16,3	76,18
13,5	21,7	75,00
49,1	28,8	75,31
68,5	35,0	77,57
86,1	51,4	83,70
92,0	69,2	88,47
100,0	100,0	97,15

На рис. 2 изображены проекции изотермо-изобар поверхности температуры кипения растворов. Отмеченные на диаграмме точки получены путем интерполирования из графиков температура кипения — состав

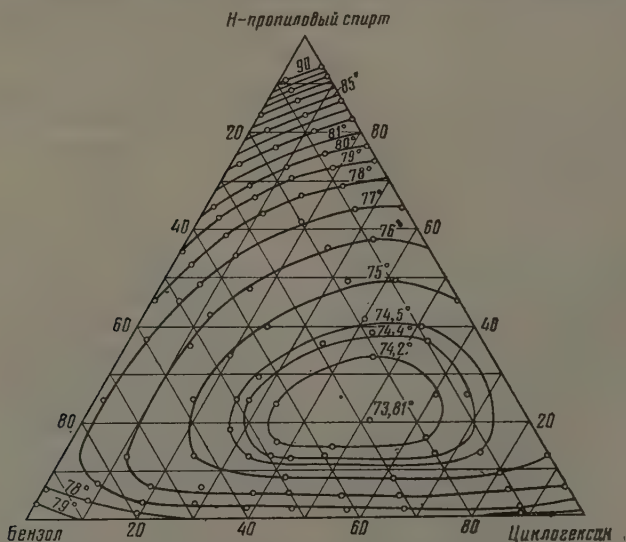


Рис. 2. Проекция изотермо-изобар поверхности температуры кипения растворов для давления 760 мм рт. ст.

раствора на исследованном сечении треугольника концентраций. Диаграмма на рис. 3 позволяет определять составы сосуществующих фаз — раствора и пара. На этой диаграмме в треугольнике концентраций проведены линии, соединяющие точки составов растворов, для которых постоянно содержание одного из компонентов в равновесном паре. На всех диаграммах концентрации выражены в молярных процентах.

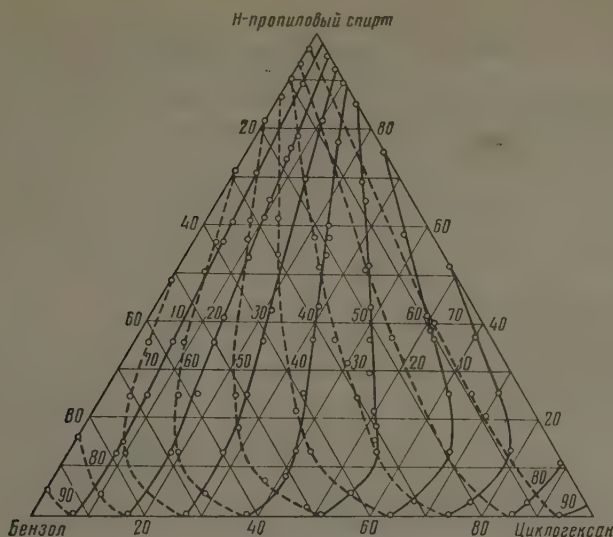


Рис. 3. Диаграмма для определения состава сосуществующих фаз. Линии равного содержания в паре циклогексана — сплошные, бензола — пунктирные

О термодинамической проверке данных

В. Б. Коганом [1] предложен метод проверки экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар для тройных систем, аналогичный методу Редлиха и Кистера [6] для двойных систем. Метод основан на использовании свойств функции $Q = \Delta F/2,3RT$, где ΔF — избыточная свободная энергия смешения.

Для тройных систем

$$Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_3 \lg \gamma_3$$

и

$$dQ = \lg \gamma_1 dx_1 + \lg \gamma_2 dx_2 + \lg \gamma_3 dx_3. \quad (1)$$

Способ проверки состоит в интегрировании уравнения (1) и сравнении значений интеграла со значением разности величин Q для растворов соответствующего состава. В. Б. Коган предлагает проводить интегрирование при изменении состава раствора по секущим концентрационного треугольника, выходящим из вершины на противоположную сторону, или по сечениям, для которых постоянна молярная концентрация одного из компонентов. Однако можно показать, что интегрирование уравнения (1) можно проводить не только по указанным секущим или сечениям, но и по кривой, отвечающей любому способу изменения состава тройного раствора. При любом способе изменения состава тройного раствора будет справедливо уравнение следующего вида:

$$Q_A - Q_B = \int_{x_1^B}^{x_1^A} \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_3} dx_1 + \int_{x_2^B}^{x_2^A} \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_3} dx_2, \quad (2)$$

где Q_A и Q_B являются значениями функции Q для растворов, точки составов которых избраны граничными условиями интегрирования.

Таблица 3

Равновесие жидкость — пар в тройной системе бензол — циклогексан — *n*-пропиловый спирт

Состав раствора, мол. %			Состав пара, мол. %			Т. кип., °C (760 мм рт. ст.)	Состав раствора, мол. %			Состав пара, мол. %			Т. кип., °C (760 мм рт. ст.)
C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₃ H ₇ OH	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₃ H ₇ OH		C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₃ H ₇ OH	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₃ H ₇ OH	
68,9	18,3	12,8	60,9	20,3	18,8	75,27	37,4	26,1	36,3	40,1	34,1	25,8	74,80
49,9	37,1	13,0	45,0	37,1	17,9	74,38	28,3	35,0	36,7	30,7	43,4	25,9	74,45
40,2	46,7	13,1	36,5	43,5	20,0	74,32	19,0	44,0	37,0	22,0	52,6	25,4	74,30
20,4	66,3	13,3	20,1	59,3	20,6	64,15	9,5	53,2	37,3	10,9	60,7	28,4	74,40
66,5	8,8	24,7	65,2	10,8	24,0	76,15	36,2	16,8	47,0	45,0	26,9	28,1	75,88
57,4	17,8	24,8	55,7	21,2	23,1	75,14	18,1	34,1	47,8	23,2	47,2	29,6	74,92
48,2	26,8	25,0	46,7	31,5	21,8	74,45	35,0	8,1	56,9	52,8	15,6	31,6	77,48
38,8	36,0	25,2	38,4	38,1	22,5	74,16	26,4	16,4	57,2	37,4	30,1	32,5	76,80
29,3	45,3	25,4	29,6	48,3	22,1	74,00	17,7	24,7	57,6	25,0	41,7	33,3	76,20
19,7	54,8	25,5	20,6	55,4	24,0	74,03	8,9	33,1	58,0	12,8	55,1	32,1	76,00
9,9	64,4	25,7	10,8	62,9	26,3	74,35	17,2	15,9	66,9	31,1	37,4	31,5	77,90
55,4	8,6	36,0	60,4	12,2	27,4	76,30	16,6	7,7	75,7	34,2	20,8	45,0	81,22
46,3	17,3	36,2	50,3	24,0	25,7	75,22	8,4	15,5	76,1	17,2	38,9	43,9	80,23
							8,1	7,5	84,4	21,0	24,2	54,8	84,40

Правомерность интегрирования при различных способах изменения состава раствора расширяет возможности применения метода. Уравнение (2) будет справедливо и при изменении состава раствора по изотермо-изобарам. Это обстоятельство является существенным в связи с тем, что обсуждаемый метод проверки вообще строго применим только для изотермических условий и, следовательно, интегрирование по изотермо-изобаре обеспечивает более точную проверку данных.

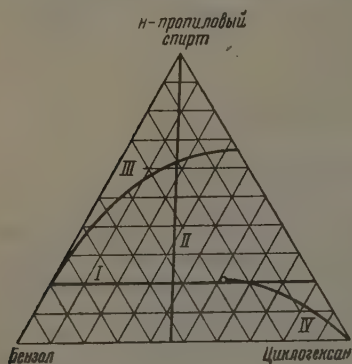


Рис. 4. Способы изменения состава раствора, для которых приведены результаты проверки данных о равновесии жидкость — пар

$$Q = x_1 \lg \frac{P}{P_1^0} + x_2 \lg \frac{P}{P_2^0}.$$

Экспериментальные данные для системы бензол — циклогексан — *n*-пропиловый спирт мы проверили при различных способах изменения состава раствора. Здесь для примера приводим результаты проверки при изменении состава раствора четырьмя способами: по сечению с содержанием спирта 20 мол.%; по секущей, направленной из вершины, отвечающей спирту, в точку состава бинарного азеотропа бензол — циклогексан; по одной из изотермо-изобар (77,2°) и по произвольной кривой от вершины, отвечающей циклогексану, до точки состава тройного азеотропа. Эти линии изображены на рис. 4. Результаты проверки сведены в табл. 4.

В табл. 4 указаны значения Q_A и Q_B , значения S — суммы интегралов правой части уравнения (2) и величина разности Δ между правой и левой частями уравнения (2).

Точность экспериментальных данных характеризуется величиной Δ . Как видно из данных табл. 4, для исследованной нами системы точность данных вполне удовлетворительная. Как и следовало ожидать, наименьшее значение Δ оказалось при проверке данных по изотерме-изобаре. Для этого способа изменения состава на рис. 5 в качестве примера изобаражены кривые зависимости

$$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_s} = f(x_1) \text{ и } \lg \frac{\gamma_3}{\gamma_s} = f(x_2),$$

по которым проводилось графическое интегрирование. В этом случае, так же как и при других способах изменения состава, данные для расчета

отношений коэффициентов активности (состав пара) находились по диаграмме, изображенной на рис. 3. Следует отметить, что подобные диаграммы, удобные как способ представления экспериментальных данных, одновременно облегчают технику их проверки. При использовании об-

Таблица 4

Способ изменения состава (см. рис. 5)	Q_A	Q_B	S	Δ
I	0,1428	0,0952	0,0535	0,006
II	0,0296	0	0,0251	0,0045
III	0,1709	0,0994	0,0739	0,0024
IV	1,1556	0	0,1404	0,0152

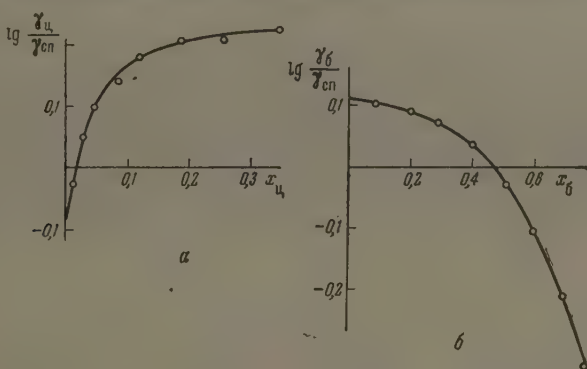


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{\gamma_6}{\gamma_{cp}} = f(x_6)$ и $\lg \frac{\gamma_{II}}{\gamma_{cp}} = f(x_{II})$ при изменении состава раствора по изотермо-изобаре

суждаемого здесь метода проверки данных такая диаграмма позволяет выполнить проверку при любом способе изменения состава раствора с практически равной затратой труда. Результаты же проверки будут характеризовать точность не отдельной серии опытов (по какому-либо сечению), а правильность построения всей диаграммы равновесия жидкость — пар для тройной системы.

Выводы

1. Исследовано равновесие жидкость — пар в двойных системах бензол — *n*-пропиловый спирт и циклогексан — *n*-пропиловый спирт при давлении 760 мм рт. ст.

2. Исследовано равновесие между жидкостью и паром в тройной системе бензол — циклогексан — *n*-пропиловый спирт при давлении 760 мм рт. ст. Экспериментальные данные подвергнуты термодинамической проверке.

3. Сделаны дополнения в развитие метода проверки экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар в тройных системах, предложенного В. Б. Коганом [1]. Указано, что проверка данных этим методом может осуществляться при различных способах изменения состава раствора, в том числе по изотермо-изобарам.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
3.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Коган, Ж. физ. химии, **32**, 1095, 1958.
2. И. Н. Бушмакин, Е. Д. Воейкова, Ж. общ. химии, **19**, 1616, 1949.
3. И. Н. Бушмакин, И. Н. Киш, Ж. прикл. химии, **30**, 200, 1957.
4. Б. В. Иоффе и А. Г. Морачевский, Ж. аналит. химии, **10**, 1, 1955.
5. L. D. Thornton, F. H. Garner, J. Appl. Chem., **1**, 61, 1951.
6. O. Redlich, A. K. Kister, Ind. Eng. Chem., **40**, 345, 1948.

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM BENZENE-CYCLOHEXANE — *n*-PROPYL ALCOHOL AND THERMODYNAMIC TESTING OF THE DATA

A. G. Morachevskii, Chen Chzhin-tsin (Leningrad)

S u m m a r y

The results are presented of an experimental study of vapor-liquid equilibrium for the binary systems benzene — *n*-propyl alcohol and cyclohexane — *n*-propyl alcohol and for the ternary system benzene — cyclohexane — *n*-propyl alcohol. The experimental data were subjected to thermodynamic test. Kogan's method for testing vapor-liquid equilibrium data in ternary systems was modified. It has been shown that data may be tested by this method with different ways of changing the ternary solution composition.

ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ НА ПРЕДЕЛЫ ЗАЖИГАНИЯ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ

С. М. Когарко, В. В. Михеев и В. Я. Басевич

В работах [1, 2, 3] было показано влияние повышенных начальных концентраций активных частиц — свободных атомов О, Н и гидроксила — на процессы самовоспламенения, стабилизации пламени и скорость его распространения в турбулентном потоке. Как оказалось, присутствие в потоке повышенной концентрации активных частиц весьма существенно улучшает (ускоряет) протекание этих процессов, что связано, по-видимому, с увеличением скорости реакций в начальной стадии горения.

В настоящей работе излагаются результаты исследования влияния активных частиц, образующихся в продуктах горения водорода и углеводородов, на пределы зажигания в турбулентном потоке.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке, конструкция которой аналогична использовавшейся в работах [1, 2, 3] (рис. 1). Воздух от компрессора поступал в электроподогреватель 1 и далее в трубу прямоугольного сечения 40×70 мм², конец которой сообщался с атмосферой.

Водород, в продуктах горения которого имеются активные частицы, сжигался в горелке 3 на расстоянии $L = 400$ мм от точки зажигания.

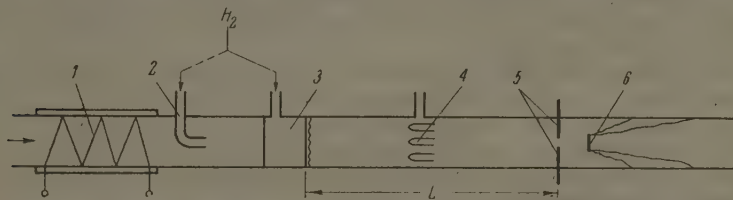


Рис. 1. Схема установки: 1 — электроподогреватель; 2, 3 — водородные диффузионные горелки; 4 — смеситель; 5 — электроды; 6 — стабилизатор

Измерения концентраций гидроксила за диффузионной водородной горелкой [1, 2] показали, что вблизи пламени концентрация выше и является сверхравновесной, а далее спадает. По предварительным измерениям такая же картина имеет место для атомарного кислорода. В работе [4] за диффузионным водородным пламенем были, по-видимому, обнаружены атомы Н. При проведении опытов, в которых отсутствовала начальная концентрация активных частиц, для получения того же состава потока водород сжигался в горелке 2, отстоявшей от точки зажигания на расстоянии $L = 2000$ мм, так что за время пролета продуктов реакции успеваала происходить рекомбинация. При этом теплотери от потока к стенке компенсировались соответствующим электроподогревом. Таким образом, имелась возможность получать потоки с одинаковой температурой и составом устойчивых продуктов (O_2 , H_2O), но разной концентрацией активных частиц.

Дополнительно имелась возможность изменять концентрацию активных частиц установкой в потоке между горелкой и поджигающим устройством поверхностей с разными покрытиями (чистый кварц, сажа, графит и тетраборат калия): 1) в виде специальной трубки из кварца с толщиной стенок 1,5 мм, имеющей длину 140 мм и диаметр 15; 27 или 35 мм, располагавшейся вплотную к электродам системы зажигания, ось ее совпадала с осью потока и 2) в виде системы из 12 стержней длиной 120 мм и диаметром 6 мм, располагавшихся непосредственно перед смесителем газа параллельно оси потока.

Температура потока определялась хромель-алюмелевой термопарой. Тепловая неоднородность при сжигании водорода в ближнем положении $L = 400$ мм с увеличением температуры возрастает, достигая $50-70^\circ\text{C}$ при максимальной температуре опытов 350°C . Анализом показано, что сжигание водорода было полным.

Характеристики турбулентности потока, измерявшиеся диффузионным методом при ближнем и дальнем сжигании водорода, практически совпадают: степень турбулентности составляет $7-10\%$, масштаб $3-5$ мм [3].

Кроме водорода, в одной серии опытов для создания активных частиц сжигались углеводороды, именно, смесь бутан—пропан с воздухом, для чего потребовалось применение специальной горелки.

Горючий газ подмешивался к потоку при помощи смесителя 4 на расстоянии 220 мм от места зажигания.

При искровом зажигании, применявшемся в большинстве опытов, использовался разряд конденсатора через тиратрон, включенный последовательно в первичную обмотку bobины. Вторичная обмотка bobины соединялась с поджигающими электродами (диаметр 2,0 мм, полусферическая форма концов), расположенными в центре потока 5. В 30 мм за ними устанавливалось препятствие 6, на котором в случае поджигания стабилизировалась зона горения. При зажигании от пилотного пламени вместо электродов ставилась маленькая водородо-воздушная горелка. При зажигании от теплового источника применялась нихромовая пластинка размером $50 \times 10 \times 0,5$ мм, нагревавшаяся при помощи низковольтного трансформатора.

При проведении опытов первоначально пускалась запредельная негорючая смесь и включался источник зажигания и путем медленного регулирования подачи топлива определялся состав смеси, при котором происходили зажигание и стабилизация пламени. Мощность источников зажигания была такова, что пределы стабилизации оказывались шире, чем пределы зажигания.

В качестве топлива использовались *n*-бутан, смесь 77% *n*-бутана и 23% изобутана, водород и городской газ (в основном метан).

Результаты экспериментов. Предварительные опыты показали, что изменение энергии искры в диапазоне $0,01-0,1$ дж никак не сказывается на результатах экспериментов при всех исследованных скоростях и температурах потока. Поэтому в дальнейшем энергия искры оставалась постоянной и равной $0,02$ дж. Предел зажигания от величины искрового зазора при его изменении от $0,8$ до 4 мм несколько меняется. Во всех опытах с искровым зажиганием эта величина не изменялась и составляла $1,8$ мм.

На рис. 2 представлены результаты опытов, показывающие влияние повышенных начальных концентраций активных частиц на пределы зажигания пламени в бутано-воздушных смесях при температуре потока $T = 220^\circ$. Как видно, имеет место весьма существенное расширение бедного предела, особенно на больших скоростях. В то же время богатый предел не изменяется. При скорости V более 18 м/сек богатые смеси нельзя было получить из-за недостаточной подачи топлива. Аналогичные зависимости получены при температуре потока $T = 120; 180$ и 350° .

Влияние температуры при ее изменении за счет увеличения количества сжигаемого водорода на бедный предел представлено на рис. 3 для скорости 45 м/сек. Увеличение температуры сильно расширяет предел, соответствующий дальнейшему сжиганию водорода, но при $T = 180^\circ$ практически не изменяет предел, соответствующий ближнему сжиганию водорода. В опыте, представленном на рис. 4, увеличивался расход водорода

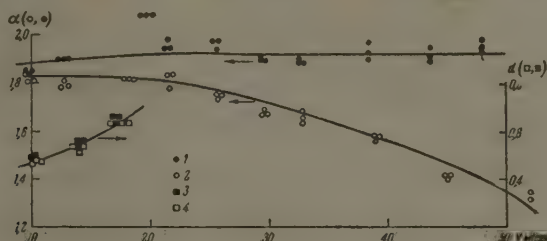


Рис. 2. Влияние активных частиц на пределы зажигания *n*-бутана с воздухом при разных скоростях потока. Искровое зажигание, $T = 220^\circ$; L , мм: 1, 3—400; 2, 4—2000

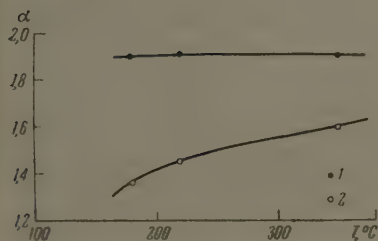


Рис. 3

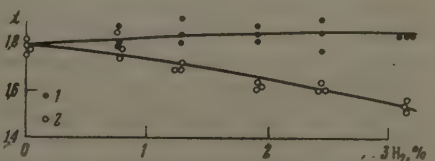


Рис. 4

Рис. 3. Влияние активных частиц на пределы зажигания *n*-бутана с воздухом при разных температурах. Искровое зажигание, $V = 45$ м/сек, L , мм: 1—400, 2—2000
Рис. 4. Влияние концентрации активных частиц на пределы зажигания *n*-бутана с воздухом. Искровое зажигание, $T = 220^\circ$, $V = 35$ м/сек; L , мм: 1—400, 2—2000

и, следовательно, количество вводимых в поток активных частиц, но путем соответствующего электроподогрева температура поддерживалась на постоянном уровне. Как видно, повышение начальной концентрации активных частиц существенно расширяет пределы зажигания.

Кроме углеводородов (*n*-бутан, смесь *n*-бутана и изобутана, городской газ), аналогичные результаты были получены в случае, когда в качестве основного топлива использовался водород (рис. 5). Предел по обеднению здесь изменяется максимально с $\alpha = 7,2$ до $\alpha = 7,9$ при сжигании 2,3 обемн. % H_2 . Влияние начальной концентрации активных частиц на богатые пределы водорода не исследовалось.

В специальной серии опытов определялось действие поверхностей. На рис. 6 представлено влияние диаметра цилиндрических кварцевых трубок, устанавливавшихся как при ближнем, так и при дальнем сжигании водорода. Как видно, при уменьшении диаметра трубки до 15 мм пределы зажигания в случае ближнего и дальнего сжигания H_2 совпадают.

Было замечено, что при нанесении на внутреннюю поверхность трубок различных покрытий пределы изменяются на величину, выходящую за пределы ошибок опыта, в соответствии с вероятностью рекомбинации активных частиц на поверхности (табл. 1).

В последней строке таблицы указаны известные вероятности рекомбинации атомов Н на соответствующих поверхностях [5]. Эффект разного покрытия поверхностей обнаруживается и в опыте со стержнями (табл. 2).

Была сделана попытка получения активных частиц при сжигании не водорода, а углеводородного топлива — смеси пропан — бутан. Так как в этом случае нельзя было поставить горелку для предварительного

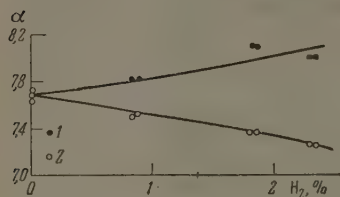


Рис. 5

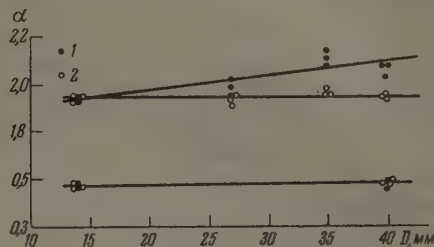


Рис. 6

Рис. 5. Влияние концентрации активных частиц на пределы зажигания водорода с воздухом. Искровое зажигание, $T = 220^\circ$, $V = 26,5$ м/сек; L , мм: 1—400, 2—2000

Рис. 6. Влияние диаметра трубки перед электродами на пределы зажигания n -бутана с воздухом. Искровое зажигание, $T = 300^\circ$, $V = 23$ м/сек; L , мм: 1—400, 2—2000

сжигания смеси пропан — бутан в дальнейшем положении из-за ее больших размеров, понижение концентрации активных частиц до уровня, соответствующего дальнему расположению горелки, достигалось установкой перед искровым промежутком кварцевой трубки диаметром 15 мм (см. рис. 6). Влияние предварительного сжигания углеводородов аналогично влиянию предварительного сжигания водорода, но проявляется в меньшем расширении бедного предела и почти не сдвигает границ богатого предела (рис. 7).

Наконец, кроме электрической искры, применялись другие виды поджигания. При поджигании от пилотной горелки пределы по обеднению вообще делаются шире (рис. 8, ср. рис. 4), но и в этом случае проявляется четкое влияние активных частиц на расширение пределов. Был

Таблица 1

Бедный предел зажигания городского газа с воздухом при установке трубок 27 мм

Искровое зажигание, $T = 380^\circ$,
 $V = 23$ м/сек

№ опыта	Поверхность		
	графит	кварц	тетраборат калия
1	1,90	2,00	2,01
2	1,94	1,98	2,01
3	1,95	1,98	2,00
4	1,90	1,98	1,99
5	1,90	1,95	1,98
Среднее значение	1,92	1,98	2,00
Вероятность рекомбинации	1,0	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

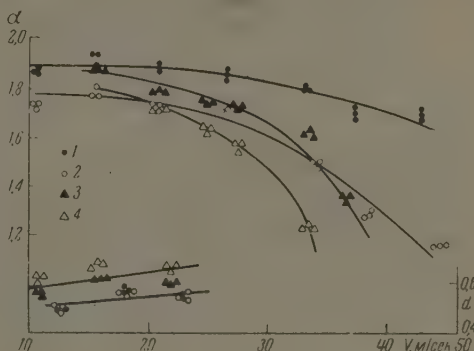
Пределы зажигания n -бутана с воздухом при установке стержней.

Искровое зажигание $T = 230^\circ$
 $V = 46,5$ м/сек

№ опыта	Поверхность		
	графит	кварц	тетраборат калия
1	1,80	1,90	2,00
2	1,84	1,90	2,00
3	1,85	1,88	2,02
4	1,80	1,85	1,98
5	1,78	1,83	1,95
6	1,80	1,85	1,98
Среднее значение	1,81	1,87	1,99
Вероятность рекомбинации	1,0	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

проведен также опыт, в котором в качестве поджигающего устройства была использована нихромовая пластинка, нагреваемая электрическим током. Систематических опытов в этом случае не проводилось, так как мощность устройства была недостаточной. В табл. 3 приведены результаты опытов по воспламенению стехиометрической смеси городского газа с воздухом.

Рис. 7. Влияние предварительно сжигаемого типа топлива на пределы зажигания городского газа с воздухом при разных скоростях потока. Искровое зажигание, $T = 190^\circ$: 1 — сжигание водорода, $L = 400$ мм; 2 — сжигание водорода, $L = 2000$ мм; 3 — сжигание пропан-бутана, без трубки; 4 — сжигание пропан-бутана, с трубкой



Из табл. 3 видно, что при наличии активных частиц можно было* получить поджигание при температуре потока 430° , в то время как в случае отсутствия активных частиц даже до температуры 480° его нельзя

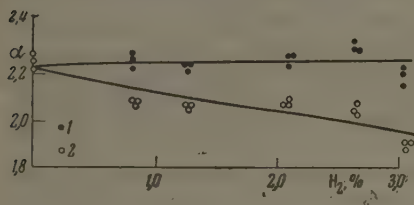


Рис. 8. Влияние концентрации активных частиц на пределы зажигания *n*-бутана с воздухом. Зажигание от пилотного пламени, $T = 230^\circ$, $V = 36,5$ м/сек.; L , мм: 1 — 400, 2 — 2000

было получить. Попытка получить в последнем случае поджигание путем увеличения тока, питающего нихромовую пластину, привела лишь к ее перегоранию.

Обсуждение результатов

Основным результатом, который следует из проведенных экспериментов, является факт значительного расширения бедного предела зажигания под воздействием повышения начальной концентрации активных частиц. Пределы расширяются с возрастанием концентрации активных частиц. Этот результат подтверждается опытами при разных температурах и скоростях потока, для различных топлив, при использовании искрового, пилотного и теплового поджигания.

Для положения пределов сгорания важную роль играет соотношение скоростей тепловыделения и образования активных частиц, с одной стороны, и скорости отвода тепла и гибели активных частиц — с другой.

Таблица 3

Температура воспламенения
стехиометрических смесей городского
газа с воздухом

Зажигание от нагретого тела
 $V = 29$ м/сек

Температура потока, $^\circ\text{C}$	L , мм	Результат
430	400	Есть зажигание
440	400	» »
450	400	» »
430	2000	Нет зажигания
450	2000	» »
480	2000	» »

Поэтому расширение пределов зажигания под влиянием активных частиц можно объяснить увеличением скорости реакций в начальной стадии горения.

Причиной, почему богатый предел не меняется, может быть относительная недостаточность концентрации активных частиц и малый диапазон скоростей, в котором оказалось возможным проведение опытов. По-видимому, каких-либо особых причин, препятствующих верхнему пределу расширяться под воздействием активных частиц, нет, тем более, что устойчивость и скорость распространения пламени в турбулентном потоке увеличиваются не только в бедных, но и в богатых смесях [2, 3]. При увеличении скорости потока и снижении его температуры предел зажигания при отсутствии в потоке активных частиц заметно сужается, поэтому в таких условиях влияние активных частиц наибольшее.

Введение в поток поверхностей увеличивает скорость рекомбинации активных частиц и уменьшает их концентрацию, что и нашло свое отражение в результатах опытов. Здесь важно отметить, что для условий наличия повышенных начальных концентраций активных частиц можно представить следующие случаи. При большой скорости диффузии частиц к стенке, даже при малом значении вероятности рекомбинации, введение поверхности может понизить концентрацию активных частиц до равновесной, и тогда при любых покрытиях предел будет соответствовать случаю отсутствия активных частиц. При слишком малой скорости диффузии частиц к стенке погибнет только их малая часть, а потому влияние различий поверхностей также может не проявиться, и предел будет соответствовать наличию в потоке активных частиц. Наши опыты соответствуют промежуточному случаю.

Тот факт, что в случае предварительного сжигания углеводородного топлива наблюдается меньшее расширение предела, чем при сжигании водорода, объясняется меньшим образованием активных частиц в первом случае, как это прослежено относительно атомов О при горении гомогенных смесей [6]. Кроме того, при сжигании углеводородов в потоке оказывается много инертных примесей.

Наконец, интересно отметить, что пределы при зажигании пилотной горелкой выше, чем при зажигании от искры, и все же, несмотря на это, они существенно расширяются далее при введении активных частиц.

Выводы

На основании результатов проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. При увеличении начальной концентрации активных частиц наблюдается расширение пределов зажигания для воздушных смесей углеводородов и водорода.
2. Расширение пределов в присутствии активных частиц имеет место при зажигании от искры, от пилотной горелки и от нагретого тела.
3. Изменение концентрации активных центров в потоке путем введения поверхностей с разными покрытиями изменяет пределы зажигания соответственно изменениям коэффициента рекомбинации частиц.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
4.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Когарко, М. И. Девিশев, В. Я. Басевич, Ж. физ. химии, 33, 2345, 1959.
2. С. М. Когарко, М. И. Девিশев, В. Я. Басевич, Докл. АН СССР, 127, 137, 1959.
3. В. Я. Басевич, М. И. Девিশев, С. М. Когарко, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 3, 138, 1960.

4. I. R. Arthur, *Nature*, London, 164, 537, 1949.
5. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
6. C. P. Fenimore, G. W. Jones, *J. Phys. Chem.*, 62, 178, 1958.

EFFECT OF ACTIVE PARTICLES OF COMBUSTION PRODUCTS ON INFLAMMATION LIMITS IN A TURBULENT FLOW

S. M. Kogarko, V. V. Mikheev and V. Ya. Basevich (Moscow)

Summary

The effect of enhanced initial concentrations of active particles (free oxygen and hydrogen atoms and OH) on the inflammation limits in a turbulent flow has been investigated. The active particles contained in the products of hydrogen and hydrocarbon combustion in beyond-equilibrium concentrations during the time of recombination and introduced into the fresh fuel, considerably broadens the impoverished ignition limit for diverse rates and temperatures of the flow. No effect was noted on the rich limit within the range of concentrations of active particles and of velocities obtained in the study. As chief fuel components served n-butane, n-butane-isobutane mixture, hydrogen, and city gas. Inflammation was effected through sparking, pilot flame and heated body. Change in concentration of the active particles by introduction of variously coated surfaces in the flow affects the impoverished inflammation limit in conformity with the probabilities of recombination of the active particles on the surface. The increase in the inflammation limits due to the active particles is explained by an increase in reaction rate in the initial stages of the burning process.

К ВОПРОСУ О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СМЕШАННЫХ
ОКСИДНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОФАЗНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. И. ИоФфе, Э. И. Ежкова, А. Г. Любарский

В промышленной практике было замечено, что в ряде случаев, например, при окислении бензола [1], толуола [2], *о*-ксилола [3], фурфурола [4], катализаторы, приготовленные из смеси пятиокиси ванадия с окислами других металлов, обладают в отношении избирательности и активности рядом преимуществ перед чистой пятиокисью ванадия как катализатором. Механизм такого влияния до настоящего времени не был выяснен, несмотря на большое промышленное значение указанных катализаторов.

Нами были поставлены исследования с целью выяснения механизма активирующего действия оксидных добавок к пятиокиси ванадия на примере ванадий-молибденовых, ванадий-молибден-хромовых и ванадий-молибден-титан-фосфорных катализаторов парофазного окисления бензола и фурфурола в малеиновый ангидрид *

Исследования проводились путем рентгенографического анализа катализаторов с параллельным определением активности и избирательности катализаторов на установках проточно-циркуляционного и проточного типов. Одновременно для части катализаторов В. В. Воеводским и В. Б. Казанским были сняты спектры электронного парамагнитного резонанса, за что авторы выражают им глубокую благодарность. Рентгенографический фазовый анализ активной части катализаторов (без носителей) проводился в камерах РКД на $\text{CrK}\alpha$ -излучении. Образцы готовились выпариванием смеси растворов соответствующих оксалатов и аммонийных солей с последующей прокалкой при 400° .

Исследования показали, что на рентгенограммах свежеприготовленных образцов с содержанием MoO_3 до 20 мол. % имеются только линии V_2O_5 , довольно сильно размытые. В области 50 мол. % образуется промежуточное химическое соединение, что согласуется с литературными данными [5, 6, 7]. В области между 30 и 50 мол. % имеются две серии линий: V_2O_5 и промежуточное соединение.

Дополнительный отжиг при 550° в течение 1 часа приводит к следующим изменениям. В образцах с содержанием MoO_3 , меньшим 50 мол. %, улучшается кристалличность обеих фаз. При этом линии промежуточного соединения появляются с меньшим содержанием MoO_3 — уже при 25 мол. % имеются четкие линии промежуточного соединения (таблица).

Таким образом, нагретый катализатор является термодинамически неравновесной системой. При содержании MoO_3 до 25–30 мол. % имеем, по-видимому, неравновесный пересыщенный твердый раствор MoO_3 в V_2O_5 с очень деформированной решеткой V_2O_5 . Дополнительный отжиг образцов приводит систему в равновесие, так что до 20 мол. % имеем твердый раствор MoO_3 в V_2O_5 ; в области 50 мол. % имеем промежуточное химическое соединение, в области между 20 и 50 мол. % — двухфазную область: твердый раствор + промежуточное соединение.

* Катализаторы окисления фурфурола были приготовлены и обработаны аспираткой В. А. Славинской (Ин-т органического синтеза АН Латв. ССР).

Фазовый состав V_2O_5 — MoO_3 -катализаторов в зависимости от содержания MoO_3 и условий обработки

Обработка	Содержание MoO_3 , %								
	10	13	15	20	25	30	50	85	95
400°, 6 час.	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5 + следы химического соединения	промежуточное соединение	промежуточное соединение + MoO_3	промежуточное соединение + MoO_3
400°, 6 час. 550°, 1 час	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5 + промежуточное соединение	V_2O_5 + промежуточное соединение	промежуточное соединение	промежуточное соединение + MoO_3	промежуточное соединение + MoO_3

Рентгенографическое исследование V_2O_5 — Cr_2O_3 -катализаторов показывает, что в области 50 мол. % Cr_2O_3 образует с V_2O_5 промежуточное химическое соединение. Линии этого соединения обнаруживаются на рентгенограммах V_2O_5 — Cr_2O_3 -катализаторов уже с содержанием 5 мол. % Cr_2O_3 . Таким образом, твердые растворы Cr_2O_3 в V_2O_5 , если и существуют, то лежат в области менее 5 мол. %

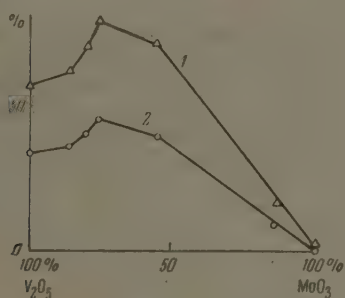


Рис. 1

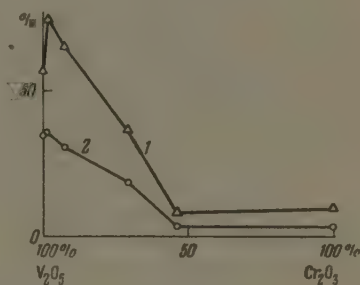


Рис. 2

Рис. 1. Изменение активности и селективности ванадий-молибденовых катализаторов в зависимости от содержания MoO_3 : 1 — общее превращение C_6H_6 , 2 — превращение C_6H_6 в $C_4H_2O_3$

Рис. 2. Изменение активности и селективности ванадий-хромовых катализаторов в зависимости от содержания Cr_2O_3 : 1 — общее превращение C_6H_6 , 2 — превращение C_6H_6 в $C_4H_2O_3$

Рентгенографирование V_2O_5 — MoO_3 — TiO_2 — P_2O_5 -катализаторов окисления фурфурола с соответствующим содержанием окислов в активной части катализаторов в 68; 15; 1,63; 18% показывает, что в этом случае наблюдаются также только линии V_2O_5 .

Измерения активности V_2O_5 — MoO_3 и V_2O_5 — Cr_2O_3 катализаторов рис. 1 и 2 по окислению бензола в малеиновый ангидрид показали, что для первого из них максимум каталитической активности лежит при содержании 25—30 мол. % MoO_3 , а для второго — резкий рост активности наблюдается при содержании Cr_2O_3 до 1%, после чего вплоть до содержания Cr_2O_3 в 50% активность падает пропорционально уменьшению содержания V_2O_5 .

Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса также показало наличие сигналов в V_2O_5 — MoO_3 -катализаторе при отсутствии сигналов у чистых V_2O_5 и MoO_3 .

Из сравнения фазового состава, спектров электронного парамагнитного резонанса и активности катализаторов можно заключить, что изменение активности смешанных оксидных ванадиевых катализаторов окисления связано с увеличением концентрации дефектов решетки V_2O_5 , получающихся при внедрении в последнюю атомов молибдена, хрома или титана при образовании твердых растворов. Высокотемпературная прокалка по проведенным измерениям значительно дезактивирует V_2O_5 — MoO_3 -катализатор без изменения истинной поверхности катализатора. Дезактивация происходит, по-видимому, вследствие перехода твердого раствора в равновесное состояние и соответственного уменьшения в нем содержания MoO_3 , а следовательно, и дефектов решетки.

При длительной работе катализатора активность последнего в значительной мере восстанавливается, что, по-видимому, объясняется появлением дефектов вследствие взаимодействия катализатора и реакционной среды.

Рентгенографические исследования V_2O_5 , V_2O_5 — MoO_3 и V_2O_5 — MoO_3 — TiO_2 — P_2O_5 -катализаторов после длительной обработки при 300—400° реакционными смесями из воздуха с бензолом, ксилолом, фурфуролом или нафталином показали, что в некоторых случаях, как, например, при кдйствии ксилола или нафталина, V_2O_5 и V_2O_5 — MoO_3 катализаторы легко восстанавливаются с образованием объемной решетки твердой фазы низших окислов. В других случаях, например, для бензола и фурфурола, этого не наблюдается или наблюдается при весьма высоких концентрациях окисляемого реагента.

В связи с изложенным представляется вероятным, что в тех случаях, когда окисляемый реагент, например нафталин, сам по себе создает значительную концентрацию дефектов в решетке V_2O_5 , благодаря образованию нестехиометрического избытка ванадия, с успехом может применяться чистый V_2O_5 в качестве катализатора. В других случаях для создания нужной концентрации дефектов требуется сразу вводить в исходную пятиокись ванадия дополнительные окислы, создающие дефекты за счет образования твердых растворов замещения. Изменением количества и вида добавок при условии образования ими твердых растворов с V_2O_5 можно в широкой степени варьировать количество и характер дефектов, производя соответствующие изменения в активности и избирательности катализатора, что в действительности и имеет место.

В целях уточнения изложенных закономерностей намечаются дальнейшие работы по выяснению связи между активностью и избирательностью оксидных ванадиевых катализаторов и концентрацией дефектов в них, а также кристаллографическими характеристиками добавляемых к V_2O_5 окислов.

Выводы

На примере реакции окисления бензола в малеиновый ангидрид на ванадий-молибденовом и ванадий-хромовом катализаторах показано, что повышение активности смешанных ванадиевых катализаторов связано с образованием твердых растворов MoO_3 и Cr_2O_3 в решетке V_2O_5 .

Институт органических полупродуктов
и красителей

Поступила
4.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Киприанов, Ф. Т. Шостак, Ж. прикл. химии, 471, 1938.
2. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., 1955, 629.

3. И. И. Иоффе, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», М., 1955, 232.
 4. С. А. Гиллер, М. В. Шиманская, И. И. Иоффе, Сб. «Вопросы использования пентозансодержащего сырья», Рига, 1953, 263.
 5. A. Magnelli, B. M. Oughton, Acta chem. scand., 5, 581, 1951.
 6. A. Magnelli, B. Blomberg, Acta chem. scand., 5, 585, 1951.
 7. K. Tarama, Sh. Teranishi, T. Vasui, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sect., 60, 1222, 1957.
-

CONCERNING THE CATALYTIC ACTIVITY OF MIXED VANADIUM OXIDE
CATALYSTS FOR THE VAPOR PHASE OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS.

I. I. Ioffe, Z. I. Ezhkova and A. G. Lubarskii (Moscow)

S u m m a r y

An X-ray study has been made of mixed vanadium catalysts and their activity in the oxidation of benzene to maleic anhydride has been determined. The results showed that maximum activity of the catalysts coincides with maximum solubility of the added oxides: 25--30 Mole% MoO_3 and 1 Mole% Cr_2O_3 . This may be explained by increase in defect concentration in the V_2O_5 lattice on dissolution of Mo and Cr atoms.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ДВУОКСИ АЗОТА С *n*-БУТАНОМ

С. К. Ермакова, В. М. Чередниченко и С. Я. Пшежецкий

Исследованию взаимодействия двуокиси азота с углеводородами посвящено большое число работ [1—8]. Однако в кинетическом аспекте эти системы сравнительно мало изучены. В последнее время опубликованы результаты исследования кинетики взаимодействия NO_2 с метаном. Кинетика реакций NO_2 с высшими углеводородами не изучалась. В то же время для выяснения механизма взаимодействия NO_2 с углеводородами кинетические закономерности этих процессов могут дать много ценных данных. В этой связи существенно сопоставить кинетику реакции NO_2 с метаном с кинетикой взаимодействия NO_2 с высшими углеводородами, поскольку при этой реакции происходит расщепление молекулы углеводорода.

Измерения кинетики реакции NO_2 с бутаном можно проводить при меньших температурах, чем с метаном, и тем самым избежать некоторых осложнений, связанных с разложением NO_2 .

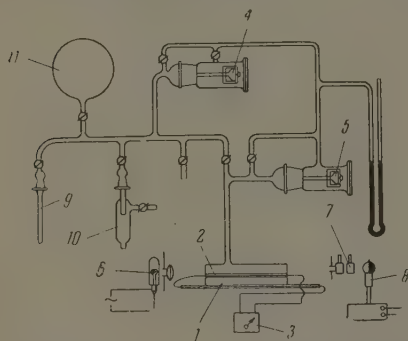


Рис. 1. Схема установки: 1—реакционный сосуд; 2 — дифференциальная термопара; 3 — гальванометр; 4 — мембранный манометр; 5 — мембранный манометр; 6 — осветитель; 7 — кюветы с фильтрующими растворами; 8 — фотоэлемент; 9 — пробирка с бутаном; 10 — пробирка с двуокисью азота; 11 — перепускная колба

Исследование критических условий воспламенения в этих системах и сопоставление их с кинетическими закономерностями медленной реакции также представляют очевидный интерес для химической кинетики. В этом аспекте смеси NO_2 с углеводородами не изучались.

В этой статье излагаются некоторые данные, характеризующие кинетику взаимодействия и воспламенение NO_2 с бутаном.

Методика измерений. Измерения проводились статическим методом. Скорости реакций измерялись фотометрически по убыли концентрации двуокиси азота, а также по изменениям давления в системе. Схема установки изображена на рис. 1. Как при кинетических измерениях, так и при измерениях пределов воспламенения заранее приготовленная смесь впускалась в эвакуированный реакционный сосуд, нагретый до нужной температуры. Кинетические измерения проводились при температурах от 250° до 450° и давлениях от 8 до 35 мм рт. ст., измерения пределов воспламенения при $375\text{--}525^\circ$ и 20—170 мм рт. ст. На рис. 2 изображены типичные кривые, характеризующие умень-

шение концентрации двуокиси азота в ходе реакции. Во всех опытах наблюдался монотонный рост давления с самого начала. На рис. 3 изображены типичные кривые для изменения давления.

Результаты измерений. При изменении условий протекания реакции изменения начальной скорости реакции, измеренной фотометрически по убыли концентрации NO_2 , линейно связаны с изменениями начальной скорости, измеренной по приросту давления. Таким образом, в данном случае скорость изменения давления может служить мерой скорости реакции.

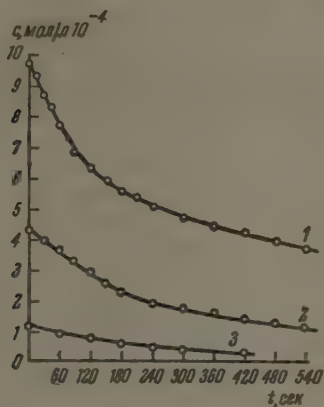


Рис. 2

Рис. 2. Изменение концентрации NO_2 со временем при 300° : 1 — $p_0 = 30$ мм рт. ст.; 2 — $p_0 = 15$ мм рт. ст.; 3 — $p_0 = 5$ мм рт. ст.

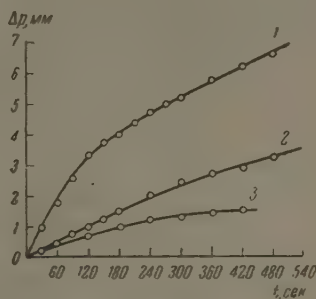


Рис. 3

Рис. 3. Прирост давления в ходе реакции при 300° : 1 — $p_0 = 30$ мм рт. ст.; 2 — $p_0 = 15$ мм рт. ст.; 3 — $p_0 = 5$ мм рт. ст.

Опыты по определению порядка реакции по бутану производились при 300° . Парциальное давление двуокиси азота в исходной смеси было равно 20 мм рт. ст. Величина парциального давления *n*-бутана изменялась от 0,5 до 15 мм рт. ст. Результаты измерений приведены в табл. 1*.

Таблица 1

Зависимость скорости реакции от парциального давления бутана

$p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$, мм рт. ст.	$W \cdot 10^{-4}$, моль/л·сек	k	$p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$, мм рт. ст.	$W \cdot 10^{-4}$, моль/л·сек	k
0,5	0,249	22,2	4,0	2,012	41,9
	0,141	12,6		1,913	40,1
	0,213	19,0		2,063	43,0
1,0	0,551	30,2	5,0	2,763	49,2
	0,723	39,7		2,763	49,2
2,0	1,163	39,6	7,0	3,303	46,5
	1,653	42,1	10,0	3,783	41,5
3,0	1,553	39,5		3,913	42,9
	1,533	39,0	12,0	4,425	42,6
	1,553	39,5		4,935	40,6
	1,543	39,3		4,995	41,1
	1,783	45,3	15,0	5,115	42,1

$$k_{\text{ср}} = 42,4 \pm 0,8$$

* В табл. 1, 2 и 3 приведены величины скорости расхода двуокиси азота за вычетом средней скорости (на участке $C_0 - 0,9 C_0$) ее термического распада, вычисленной по данным [9], а также [10].

Порядок реакции по бутану был определен из графика зависимости скорости реакции от парциального давления бутана. При $p_{C_4H_{10}} > 1$ мм рт. ст. порядок реакции равен 0,7. В последнем столбце табл. 1 приведены величинны констант скорости реакции, рассчитанные для зависимости $w \sim p_{C_4H_{10}}^{0,7}$. При расчетах для скорости реакции w принималась величина начальной скорости реакции, в качестве которой принято среднее значение скорости за время, в течение которого степень превращения NO_2 достигала 0,1.

Таблица 2

Зависимость скорости реакции от парциального давления двуокиси азота

p_{NO_2} , мм рт.ст.	$W \cdot 10^{-4}$, моль/л/сек	k
5	0,269	47,7
10	0,599	40,2
	0,616	41,2
	1,10	41,9
	1,13	43,0
15	1,21	46,0
	1,18	45,0
	1,16	44,2
	1,645	41,8
	1,545	39,4
	1,525	38,9
20	1,545	39,4
	1,535	39,1
	1,775	45,1
25	2,08	38,8
	1,99	37,1
	3,14	45,2
30	3,03	43,7
	3,18	45,8

$$k_{cp} = 42,3 \pm 0,7$$

Таблица 3

Зависимость скорости реакции от общего давления стехиометрической смеси *n*-бутана с двуокисью азота; 300°

P , мм рт. ст.	$W \cdot 10^{-4}$, моль/л/сек	k
10	0,242	35,1
15	0,57	35,2
	0,77	47,4
	1,38	46,5
20	1,50	50,5
	1,51	51,0
	1,37	46,2
	1,80	38,1
	1,53	32,4
	1,50	31,8
25	1,53	32,4
	1,63	34,2
30	2,49	35,9
	2,59	37,3
	2,71	39,0
35	3,80	41,1

$$k_{cp} = 39,6 \pm 1,5$$

Порядок реакции по двуокиси азота был определен в опытах, проведенных также при 300°. Парциальное давление двуокиси азота изменялось от 5 до 30 мм рт. ст. Парциальное давление бутана было равно 3 мм рт. ст. Результаты измерений приведены в табл. 2. Порядок реакции по двуокиси азота равен приблизительно 1,4. В последнем столбце табл. 2 приведены величины константы скорости реакции, вычисленные для зависимости $w \sim p_{NO_2}^{1,4}$. Для определения суммарного порядка реакции были проведены опыты при 300° со смесями стехиометрического состава ($n \cdot C_4H_{10} + 6,5 NO_2$) при давлениях от 10 до 35 мм рт. ст. Суммарный порядок реакции близок к двум. Величина константы скорости рассчитана для зависимости $w \sim p_{\Sigma}^{2,1}$.

Зависимость скорости реакции от температуры была определена в опытах со смесью состава $C_4H_{10} + 6,5 NO_2$ при начальном давлении 20 мм рт. ст. и температурах от 250 до 450°. Следует отметить, что при 400—450° скорость реакции настолько велика, что визуальные измерения в начальной стадии реакции невозможны. В этих опытах запись величины фототока производилась при помощи шлейфового осциллографа МПО-2. Было установлено, что суммарный порядок реакции не изменяется при переходе от 250—300° к 400—450°. Результаты измерений представлены на рис. 4. Наклон прямой в координатах $\lg w - 1/T$ отвечает энергии активации 30 ккал/моль.

Таким образом, уравнение скорости реакции взаимодействия двуокиси

азота с *n*-бутаном имеет вид:

$$w = k_0 e^{\frac{-3.0 \cdot 10^4}{RT}} (C_4H_{10})^{0.7} (NO_2)^{1.4}. \quad (1)$$

В табл. 1, 2 и 3 приведены значения величин

$$k = k_0 e^{\frac{-3.0 \cdot 10^4}{RT}}.$$

Удовлетворительное постоянство этих величин при постоянной температуре, но при различных составах смеси и различных давлениях показывает, что уравнение (1) удовлетворительно передает кинетику реакции. При 300°, в условиях наших опытов, среднее значение $k = 41,5$. Константа скорости бимолекулярной реакции разложения двуокиси азота в этих же условиях равна 0,46 л/моль·сек [9] или 0,22 л/моль·сек [10]. Таким образом, реакция взаимодействия NO₂ с бутаном при 300° протекает в десятки раз быстрее реакции разложения NO₂. Поэтому можно считать, что в наших опытах реакция, во всяком случае — в ее начальной стадии, не осложнялась термическим разложением NO₂. Особенностью исследованной реакции является монотонный рост давления в ходе реакции. В настоящее время принято считать, что первичный акт реакции NO₂ с углеводородами состоит в образовании радикала



(2)

с последующим образованием либо нитросоединения, либо алкилнитрита:

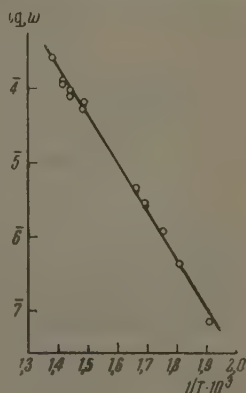
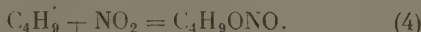
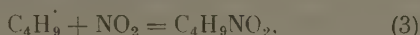


Рис. 4. Зависимость скорости реакции от температуры

Вероятности образования нитропарафина и алкилнитрита, согласно данным Топчиева, Штерна и сотрудников [6], приблизительно одинаковы. Однако термическая устойчивость этих веществ существенно различна. Кинетика распада и нитропарафинов и алкилнитритов следует уравнению первого порядка, при этом распад нитропарафинов характеризуется значительно большими энергиями активации (39—53 ккал/моль) и меньшими значениями предэкспоненциального множителя, чем алкилнитрата (36—38 ккал/моль, $1,8 \cdot 10^{13}$ — $3 \cdot 10^{14}$) [11]. Можно поэтому ожидать, что в условиях описанных измерений в начальных стадиях реакции нитропарафины накапливаются, а алкилнитриты распадаются с образованием газообразных продуктов. Это и может обусловить наблюдаемое увеличение давления с самого начала реакции.

В качестве примера рассмотрим данные, приведенные на рис. 2 (кривая 1) и 3 (кривая 1). К моменту времени 120 сек. концентрация NO₂ уменьшилась с $9,75 \cdot 10^{-4}$ до $6,40 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В соответствии с последовательностью реакций (2), (3) и (4), это должно было бы вызвать падение давления приблизительно на 6 мм рт. ст. В действительности наблюдается прирост давления на 3,3 мм рт. ст. Для проверки указанного выше предположения о том, что прирост давления обусловлен распадом алкилнитрита, оценим время, необходимое для распада образовавшегося бутилнитрита на 90%. Согласно [11], константа скорости распада n -C₄H₉ONO выражается уравнением

$$k = 1,26 \cdot 10^{14} e^{\frac{-37.0 \cdot 10^3}{RT}}. \quad (5)$$

Время распада на 90% вычислим по уравнению

$$\tau_{90\%} = \frac{1}{k} \ln 1,11 = \frac{1,06}{k}. \quad (6)$$

При температуре опыта 300° константа скорости $k = 9,76 \cdot 10^{-1}$ сек. (эта величина для наших условий есть нижняя граница возможных значений k , так как распад алкилнитритов резко ускоряется в присутствии двуокиси азота [12]) $\tau_{90\%} \approx 1$ сек. Это показывает, что образующийся бутилнитрит практически полностью разлагается*.

Согласно Стеси [11], при распаде одной молекулы алкилнитрита образуется около 2,5 молекулы продуктов распада. Согласно принятой нами схеме, убыль 1 моля NO_2 приводит к появлению 0,25 моля RONO или 0,625 моля продуктов распада RONO . Это значит, что во взятых нами

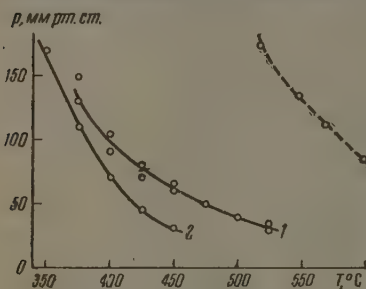


Рис. 5. Пределы воспламенения бутана: 1 — с двуокисью азота; 2 — с азотной кислотой; 3 — с кислородом

для примера условиях появилось 7,5 мм рт. ст. продуктов распада $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$. Это несколько меньше 9 мм рт. ст. прироста, соответствующего схеме (2) — (4), однако по порядку эти величины согласуются. Возможно, конечно, что происходят и другие процессы, обуславливающие прирост давления. Пределы воспламенения бутана с двуокисью азота измерялись для смесей состава $\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{NO}_2$. Результаты измерений приведены на рис. 5. Принимая, что в данном случае воспламенение есть тепловой взрыв, мы вычислили значение эффективной энергии активации реакции, приводящей к воспламенению; найденная величина равна 28 ккал/моль, определенной для медленной реакции. Этот факт, а также отмеченная выше неизменность суммарного порядка реакции при изменении температуры дают основание считать, что при переходе от медленного процесса к воспламенению кинетика взаимодействия NO_2 с бутаном не изменяется вплоть до воспламенения. Для сопоставления на рис. 5 показан также измеренный нами предел воспламенения смеси н-бутана с парами азотной кислоты (состав смеси $\text{C}_4\text{H}_{10} + 4,5,2\text{HNO}_3$).

Видно, что предел воспламенения этой смеси лежит ниже по температуре и давлению, нежели предел воспламенения с двуокисью азота.

Выводы

1. Измерена кинетика взаимодействия NO_2 с н-бутаном. Суммарный порядок реакции равен 2,1. Порядок реакции по бутану равен 0,7, по NO_2 — 1,4. Энергия активации реакции равна 30 ккал/моль.

2. Определены критические условия воспламенения смеси этих веществ. Вычисленная из предела воспламенения на основе тепловой теории воспламенения эффективная энергия активации предпламенной реакции равна 28 ккал/моль. Это указывает на соответствие критических условий воспламенения кинетическим закономерностям предпламенной реакции.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила
4.III.1960

* Весьма возможно, что в работе Гагариной и Эмануэля [7,8] метилнитрит не был обнаружен в продуктах реакции именно потому, что даже при 360° константа скорости его распада $k = 4,96 \text{ сек.}^{-1}$ [11], а $\tau_{90\%} = 0,2$ сек.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд-во АН СССР, М., 1956.
2. А. И. Титов, Успехи химии, **21**, 881, 1952.
3. A. D. Yoffe, Res., **6**, 11, 1953.
4. А. П. Баллод, С. И. Молчанова, А. В. Топчиев, Т. В. Федорова и В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, **123**, № 3, 1958.
5. И. В. Пацевич, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, **123**, № 4, 1958.
6. Т. В. Федорова, А. П. Баллод, А. В. Топчиев и В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, **123**, № 5, 1958.
7. А. Б. Гагарина и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, **33**, 1641, 1959.
8. А. Б. Гагарина и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, **33**, 1872, 1959.
9. Nat. Bur. Stand. Circ., № 510.
10. W. A. Rosser, H. Wise, J. Chem. Phys., **26**, 571, 1957.
11. E. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions, N. Y., 1956.
12. P. Gray, Proc. Roy. Soc., **A221**, 462, 1954.

REACTION AND INFLAMMATION KINETICS OF NITROGEN PEROXIDE
AND N-BUTANE

S. K. Ermakova, V. M. Cherednichenko and S. Ya. Pshezhetskii (Moscow)

Summary

The kinetics of reaction between NO_2 and *n*-butane have been investigated. The overall reaction order is 2.1; the order with respect to butane is 0.7 and with respect to NO_2 — 1.4. The activation energy of the reaction is 30 kcal/mole. The critical conditions for the inflammation of mixtures of these substances have been determined. The effective activation energy of the preflame reaction (= 28 kcal/mole) was calculated from the inflammation limits on the basis of the heat theory of inflammation. This indicates a correspondence between the critical conditions of inflammation and the kinetic relations of the preflame reaction.

К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ В ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

В. М. Шестаков

При вытеснении раствором воды в процессе фильтрации через зернистые материалы происходит «размывание» их границы раздела с образованием переходной зоны, в которой концентрация раствора меняется от нулевой до максимальной. Образование переходной зоны объясняется действием двух факторов: фильтрационной (конвективной) диффузией * [1, 2, 3] и кинетикой сорбционных процессов [4—7]. Обычно рассмотрение этих факторов производится отдельно, что приводит к односторонней их оценке, а иногда и к неправильному пониманию характера процесса.

В связи с этим целесообразно рассмотреть характер процессов размывания переходной зоны при совместном влиянии фильтрационной диффузии и кинетики сорбции для типового случая одномерной фильтрации через колонну с постоянной скоростью и при постоянной концентрации $c = c_0$ на входе в колонну. В этом случае основное дифференциальное уравнение принимает вид [8, 9].

$$n \frac{\partial N}{\partial t} + n \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где c — концентрация раствора в порах; N — количество сорбированного вещества, отнесенное к единице объема пор грунта (в тех же единицах, что и концентрация); n — пористость материала; v — скорость фильтрации; D — коэффициент фильтрационной диффузии.

Это уравнение совместно с уравнением кинетики сорбции

$$\frac{\partial N}{\partial t} = f(c, N, c_0, N_0) \quad (2)$$

(c_0 и N_0 — предельные значения c и N) образует замкнутую систему, решение которой и определяет характер переходной зоны.

Рассмотрим решение этих уравнений для двух типовых случаев кинетики сорбции, причем будем искать, как широко применяется [3, 6, 8] асимптотическое решение, справедливое при больших t , когда переходная зона достаточно удалась от места подачи раствора и действительное граничное условие $c = c_0$ при $x = 0$ может быть заменено асимптотическим условием $c = c_0$ при $x = -\infty$.

Случай линейной кинетики сорбции. В этом случае уравнение (2) имеет вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \alpha_N (c - \beta N); \quad \beta = \frac{c_0}{N_0}. \quad (3)$$

Совместное решение уравнений (1) и (3) приводит к следующему уравнению, описывающему распределение концентраций c раствора в переходной зоне:

$$(1 + \beta) \frac{\partial c}{\partial t} + \beta \frac{v}{n} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{\alpha_N} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{v}{n \alpha_N} \frac{\partial^2 c}{\partial x \partial t} = \beta \frac{D}{n} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D}{n} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2 \partial t}. \quad (4)$$

* В зарубежной литературе этот фактор обычно называют гидравлической дисперсией [10, 11]

Исключим из уравнения (4) последний член, содержащий производную третьего порядка, и введем далее переменные y и τ , причем

$$y = x - \varepsilon t, \quad \tau = Bt - Ax; \quad \varepsilon = \frac{\beta}{1+\beta} \frac{v}{n}, \quad (5)$$

где A и B — некоторые постоянные величины.

Тогда уравнение (4) примет вид

$$\left[(1 + \beta) B - \beta \frac{v}{n} A \right] \frac{\partial c}{\partial \tau} + \left(\frac{B^2}{\alpha_K} - AB \frac{v}{n \alpha_K} - \beta \frac{D}{n} A^2 \right) \frac{\partial^2 c}{\partial \tau^2} - \\ - \left(2B \frac{\varepsilon}{\alpha_K} - B \frac{v}{n \alpha_K} - \varepsilon \frac{v}{n} A - 2\beta A \frac{D}{n} \right) \frac{\partial^2 c}{\partial y \partial \tau} - \left(\frac{v}{n \alpha_K} \cdot \frac{\varepsilon}{1 + \beta} + \beta \frac{D}{n} \right) \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (6)$$

Как показано В. В. Рачинским и О. М. Тодесом [6], в уравнении такого типа можно пренебречь производной $\partial^2 c / \partial y \partial \tau$. Положив, вместе с тем,

$$B = \chi \frac{v}{n} A, \quad \chi = 0,5 + \sqrt{0,25 + \frac{n \beta \alpha_K}{v^2} D}, \quad (7)$$

исключим из уравнения (6) производную $\partial^2 c / \partial \tau^2$ и приведем его к уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (8)$$

где

$$a = \frac{v / [n \alpha_K (1 + \beta)^2] + D / v}{[(1 + \beta) / \beta] \chi - 1}. \quad (8a)$$

В принятой постановке граничных условий решение уравнения (8) имеет вид

$$\frac{c}{c_0} = 0,5 \operatorname{erfc} \xi, \quad (9)$$

$$\operatorname{erfc} \xi = 1 - \Phi(\xi); \quad \xi = \frac{x - \varepsilon t}{2 \sqrt{a \left(\chi \frac{v}{n} t - x \right)}}, \quad (9a)$$

$$\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (\text{интеграл вероятности}).$$

Из полученного решения следует, что на фронте «поршневого» вытеснения (при $x = \frac{\beta}{1+\beta} \frac{v}{n}$) концентрация имеет постоянное значение $c = 0,5 c_0$, а фронт появления раствора ($c = 0$) движется с постоянной скоростью v_0 , причем

$$v_0 = \chi \frac{v}{n}, \quad (10)$$

откуда следует, что в принципе раствор движется несколько быстрее, чем фильтрационный поток в целом (так как $\chi > 1$).

Из уравнения (9) прямо получаются известные частные случаи при отсутствии сорбции [3] и при отсутствии фильтрационной диффузии [6].

Режим параллельного переноса. Рассмотрим теперь условия кинетики сорбции, приводящие к образованию режима параллельного переноса. Вводя переменную y :

$$y = x - \frac{\beta}{1+\beta} \frac{v}{n} t, \quad (11)$$

приведем уравнение (1) к виду

$$n \frac{\partial N}{\partial t} + n \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{1+\beta} \frac{v}{n} \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (12)$$

При отсутствии фильтрационной диффузии уравнение (12) принимает вид

$$n \frac{\partial N}{\partial t} + n \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{1+\beta} \frac{v}{n} \frac{\partial c}{\partial y} = 0. \quad (12a)$$

Как известно [7, 12], при некоторых типах уравнения кинетики сорбции совместное решение уравнений (2) и (12a) для рассматриваемых условий (в асимптотической постановке) представляется в виде $c = f(y)$, т. е. устанавливается режим параллельного переноса. Если для этих условий вместо уравнения (12a) использовать более общее уравнение (12), учитывающее наличие фильтрационной диффузии, то и в этом случае асимптотическое решение будет зависеть только от y , так как уравнения (12) и (12a) отличаются только правой частью, где в уравнении (12) содержится вторая производная c по y , что, очевидно, не может внести принципиальных изменений в решение. Таким образом, можно считать, что если режим параллельного переноса определяется без учета фильтрационной диффузии, то он будет иметь место и при ее наличии.

Этот вывод согласуется с результатами исследований Я. М. Биксона [8], показавшего возможность возникновения режима параллельного переноса при наличии фильтрационной диффузии в случае сорбции по изотерме Лэнгмюра.

Для подтверждения этого положения рассмотрим, кроме того, случай необратимой кинетики первого порядка.

В этом случае уравнение (2) примет вид

$$\frac{dN}{dt} = \alpha c. \quad (13)$$

При формулировке граничных условий будем исходить из того, что при рассмотрении фильтрационной диффузии и сорбции отдельно согласно всем асимптотическим решениям при любом законе кинетики сорбции на фронте «поршневого» вытеснения, концентрация оказывается равной половине от предельной. Это обстоятельство дает возможность при исследовании фронтальной (обычно, наиболее интересной) части переходной зоны задавать условие

$$c = 0,5c_0 \text{ при } x = \frac{\beta}{1+\beta} \frac{v}{n} t, \quad (14a)$$

Кроме того, остается условие

$$c = 0 \text{ при } t = 0. \quad (14b)$$

Подставим теперь уравнение кинетики сорбции (13) в уравнение (12):

$$\alpha n c + n \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{1+\beta} \frac{v}{n} \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (15)$$

и рассмотрим уравнение (15) при следующих граничных условиях:

$$c = 0 \text{ при } t = 0 \text{ и } c = 0,5c_0 \text{ при } y = 0. \quad (15a)$$

Решение поставленной задачи будет

$$\frac{c}{c_0} = 0,5 \exp \left(-\frac{vy}{2D(1+\beta)} \right) F_c, \quad (16)$$

где

$$F_c = 0,5 e^{-2\xi\eta} [\operatorname{erfc}(\xi - \eta) + e^{4\xi\eta} \operatorname{erfc}(\xi + \eta)], \quad (17)$$

причем

$$\xi = \frac{y \sqrt{V_n}}{2 \sqrt{Dt}}; \quad \eta = \sqrt{\left(\frac{v^2}{4Dn} + \alpha \right) t}. \quad (17a)$$

При отсутствии сорбции это решение также переходит в известное решение, приведенное впервые Л. В. Радужкевичем [3].

При больших t функции F_c имеет следующее асимптотическое приближение:

$$F_c \Rightarrow e^{-2\xi\eta}. \quad (18)$$

Тогда формула (16) принимает вид:

$$\frac{c}{c_0} = 0,5 \exp \left[\left(A - \sqrt{A^2 - \frac{\alpha n}{D}} \right) y \right]; \quad A = \frac{v}{2D(1+\beta)}, \quad (19)$$

т. е. в этом случае устанавливается режим параллельного переноса, несмотря на влияние фильтрационной диффузии.

Таким образом, можно, по-видимому, считать справедливым общее правило, согласно которому процессы фильтрационной диффузии при длительной фильтрации в конечном итоге подавляются сорбционными процессами, в результате чего устанавливаются закономерности развития переходной зоны, свойственные именно сорбционным процессам, хотя параметры этих закономерностей зависят также и от гидравлических факторов.

Изложенное показывает, что при асимптотическом рассмотрении анализ движения растворов в однородных зернистых материалах можно производить без учета процессов фильтрационной диффузии, имея только в виду, что от этих процессов в определенной степени должны зависеть параметры получаемых закономерностей.

Именно этими положениями, по-видимому, объясняется тот факт, что, несмотря на наличие процессов фильтрационной диффузии, в целом ряде опытных данных [13] фиксировался процесс параллельного переноса.

Выводы

1. При длительной фильтрации раствора в зернистом материале характер распределения концентраций раствора определяется в основном влиянием сорбционных процессов.

2. Вместе с тем на количественные характеристики фильтрации растворов в зернистых материалах влияют также и процессы фильтрационной диффузии.

3. В статье приведены два типовых решения распределения концентраций при фильтрации растворов в фильтрующей колонне с учетом сорбции и фильтрационной диффузии.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
7.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Баум, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 9, 1953.
2. В. Н. Николаевский Прикл. матем. и механ., 23, вып. 6, 1959.
3. Л. В. Радужкевич Докл. АН СССР, 57, № 5, 1947.
4. Г. Томас, Сб. статей «Ионный обмен» под ред. К. В. Чмутова, Изд. иностр. лит., 1951.
5. M. Hister, T. Vermuelen, Chem. Engng Progr., 48, 1952.
6. В. В. Рачинский и О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 30, № 2, 1956.
7. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, Гостехиздат, 1951.
8. Я. М. Биксон, Ж. физ. химии, 27, № 10, 1953.

9. М. М. Сениявин, Сб. «Ионный обмен и его применение», Изд-во АН СССР, 1959.
 10. A. Scheidegger, The Physics of Flow through Porous Media, Toronto, 1957.
 11. P. Saffman, J. Fluid Mechanics, 6, part 3, 1959.
 12. В. Л. Анохин. Ж. физ. химии, 31, № 5, 1957.
 13. В. А. Клячко. Докторская дис., 1953.
-

THEORY OF SORPTION DYNAMICS IN FILTRATION THROUGH GRANULAR MATERIALS

V. M. Shestakov (Moscow)

Summary

In the prolonged filtration of a solution through a granular material the character of distribution of solution concentrations is determined chiefly by sorption processes. The process is moreover influenced by filtrational diffusion. Two typical solutions of the distribution of concentrations during filtration of solutions through a filter column have been presented, account being made of sorption and filtrational diffusion.

О ВЫЧИСЛЕНИИ СОВМЕСТНОЙ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ

Н. С. Спиро

Использование закона действующих масс для расчета совместной растворимости солей неоднократно предлагалось различными авторами. Практически такие расчеты совместных растворимостей по величинам отдельных растворимостей приводят к результатам, отклоняющимся от значений, полученных экспериментальным путем [1, 2]. Как будет показано ниже, причина отклонений заключается в неучете активности отдельных компонентов и игнорировании различий между начальным и конечным состояниями системы. Поэтому при вычислении нами введены приведенные концентрации компонентов. В расчете учтена также работа перехода от начального состояния к конечному. Основные обозначения, использованные в работе, приведены в табл. 1. Приведение концентраций выполнялось при помощи коэффициентов изоактивности.

Таблица 1

Основные обозначения				
	в общем виде	для компонентов		
		1	2	n
Раздельная растворимость	L	L_1	L_2	L_n
Совместная растворимость	l	l_1	l_2	l_n
Коэффициент изоактивности (справа вверху — показатель степени, внизу — индекс компонента; слева вверху — индекс компонента, на который производится пересчет концентрации, внизу — активность воды в растворе)	$m_{a, n}^x$	γ_1	γ_2	γ_n
Изоактивная концентрация компонента при совместной растворимости ($\bar{l} = \gamma l$)	\bar{l}	\bar{l}_1	\bar{l}_2	\bar{l}_n
Общая изоактивная концентрация раствора ($\bar{L} = l_1 + \gamma l_2 + \dots + \gamma l_n$)	\bar{L}	\bar{L}_1	\bar{L}_2	\bar{L}_n
Коэффициент равновесия (в частном случае константа)	Φ	Φ_1	Φ_2	Φ_n

Под коэффициентом изоактивности γ условимся понимать отношение таких концентраций солей в системах соль—вода, которые отвечают растворам с равными активностями воды. При разных значениях активности воды значения γ не являются величиной постоянной. В то же время эта величина мало зависит от солевого состава, поскольку опыт показывает, что при смешении растворов различных солей, имеющих равную активность воды, последняя для смешанного раствора, как правило, остается неизменной. Это обстоятельство позволяет найти коэффициент изоактивности сложных растворов по данным для растворов отдельных солей. При этом в некоторых случаях возникает необходимость экстраполяции в область пересыщенных растворов для нахождения со-

ответствующих значений активности воды. Такая экстраполяция может быть выполнена при помощи линейной зависимости обратных функций концентраций и активности воды [3].

Произведение концентрации l на коэффициент изоактивности называем изоактивной концентрацией \bar{l}

$$a\bar{l}_2 = l_2 \cdot \frac{1}{a} \gamma_2. \quad (1)$$

Общая изоактивная концентрация раствора $a\bar{L}_n$ может быть найдена как концентрация какой-либо соли, необходимой для получения раствора с активностью воды, равной активности воды раствора двух или нескольких солей. Изоактивная концентрация может быть найдена также как сумма содержания какого-либо компонента и концентраций остальных компонентов, пересчитанных при помощи коэффициентов изоактивности:

$$a\bar{L}_1 = l_1 + a'\bar{l}_2 + a'\bar{l}_3 + \dots + a'\bar{l}_n. \quad (2)$$

Расчеты по формулам, вытекающим из закона действующих масс, выполняются относительно какого-либо одного компонента. Концентрации остальных пересчитываются на изоактивные концентрации рассчитываемого компонента.

Последовательно аналогичные расчеты выполняются для остальных солей, составляющих рассматриваемую систему.

В качестве примера рассмотрим водную солевую систему, состоящую из двух солей, образованных двумя одновалентными катионами и имеющих общий анион. Эта система может быть охарактеризована при помощи следующих уравнений [1]:

$$\Phi_1 = \frac{L_1^2}{l_1(l_1 + l_2)} \quad (3a)$$

и

$$\Phi_2 = \frac{L_2^2}{l_2(l_1 + l_2)}, \quad (3b)$$

где Φ — коэффициент равновесия. В идеальном случае, когда $\Phi_1 = \Phi_2 = 1$, должны иметь место следующие соотношения между отдельными и совместными растворимостями [1]:

$$l_{1 \text{ идеал}} = \frac{L_1^2}{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}} \quad (4a)$$

и

$$l_{2 \text{ идеал}} = \frac{L_2^2}{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}}. \quad (4b)$$

Очевидно, с целью учета различной активности компонентов, концентрации L_2 — в первом случае и L_1 — во втором должны быть заменены на соответствующие изоактивные концентрации.

Влияние изменения состояния системы может быть учтено как работа перехода от начального состояния системы с активностью воды a_1 и конечной активности $a_{1,2}$, выраженная через соответствующие изменения концентрации:

$$\lg l_1 = \lg \frac{L_1^2}{\sqrt{L_1^2 + \frac{1}{a_1} L_2^2}} - \lg \frac{a_{1,2} \bar{L}_1}{L_1} \quad (5a)$$

$$\lg l_2 = \lg \frac{L_2^2}{\sqrt{{}_a^2 L_1^2 + L_2^2}} - \lg \frac{{}_a^1 \bar{L}_2}{L_2}. \quad (56)$$

При отсутствии дополнительных коэффициентов

$$l_1 = \frac{L_1^2}{\sqrt{L_1^2 + {}_a^1 L_2^2}} \frac{L_1}{{}_a^1 L_1} \quad (6a)$$

$$l_2 = \frac{L_2^2}{\sqrt{{}_a^2 L_1^2 + L_2^2}} \frac{L_2}{{}_a^1 \bar{L}_2}. \quad (6б)$$

Из рассмотрения уравнений (5a) — (6б) видно, что для вычисления необходимо знание активности воды $a_{1,2}$ в растворе, насыщенном двумя солями, или соответствующих значений общей изоактивной концентрации раствора $({}_a^1 \bar{L}_1, {}_a^1 \bar{L}_2)$. Поэтому вычисления по уравнениям (6a), (6б) целесообразно провести в две стадии. В первую — найти приближенные значения растворимости α_1 и α_2 :

$$\alpha_1 = \frac{L_1^2}{\sqrt{L_1^2 + {}_a^1 \bar{L}_2^2}}, \quad (7a)$$

$$\alpha_2 = \frac{\bar{L}_2^2}{\sqrt{{}_a^2 L_1^2 + L_2^2}}. \quad (7б)$$

Используя значения α_1 и α_2 , можно найти значения ${}_a^1 \bar{L}_1$ и ${}_a^1 \bar{L}_2$, так как по условию, выраженному уравнениями (1), (2),

$$\frac{l_1}{{}_a^1 \bar{L}_1} + \frac{{}_a^1 \gamma_2 \cdot l_2}{{}_a^1 \bar{L}_2} = 1 \quad (8)$$

и из уравнений (6a) — (7б);

$$\alpha_1 \frac{L_1}{{}_a^1 \bar{L}_1} = l_1, \quad (9a)$$

$$\alpha_2 \frac{L_2}{{}_a^1 \bar{L}_2} = l_2. \quad (9б)$$

Выразим величины, входящие в уравнение (9a), через соответствующие концентрации первого компонента, для чего значения α_2 , L_2 , l_2 и \bar{L}_2 должны быть умножены на коэффициент изоактивности ${}_a^1 \gamma_2$. Так как значение ${}_a^1 \gamma_2$ не может быть найдено, то заменяем его для приближенного решения величиной ${}_a^1 \gamma_2$. Поскольку

$${}_a^1 \gamma_2 = \bar{L}_2 = {}_a^1 \bar{L}_1,$$

то уравнение (9a) принимает вид:

$${}_a^1 \gamma_2 \cdot l_2 = \frac{{}_a^1 \gamma_2^2 \cdot \alpha_2 \cdot L_2}{{}_a^1 \bar{L}_1}. \quad (10)$$

Из уравнений (8) — (10) следует:

$$\frac{\alpha_1 \cdot L_1}{{}_a^1 \bar{L}_1^2} + \frac{{}_a^1 \gamma_2^2 \cdot \alpha_2 \cdot L_2}{{}_a^1 \bar{L}_1^2} = 1,$$

откуда

$${}_{a_{1,2}}\bar{L}_1 = \sqrt{\alpha_1 \cdot L_1 + {}_{a_{1,2}}^1\gamma_2^2 \cdot \alpha_2' \cdot L_2}, \quad (11a)$$

аналогично:

$${}_{a_{1,2}}\bar{L}_2 = \sqrt{{}_1^2\gamma_1^2 \cdot \alpha_1 L_1 + \alpha_2 \cdot L_2}. \quad (11b)$$

Найденные значения изоактивных концентраций раствора, насыщенного двумя солями, позволяют произвести вычисления концентраций каждого из компонентов в нем.

Рассмотрим систему $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25° . Из двух насыщенных растворов (NaCl и KCl) более низкое значение активности имеет насыщенный раствор NaCl . Это значение

Т а б л и ц а 2

	NaCl	KCl
Результаты вычислений	20,0	11,0
Наиболее вероятные значения [6]	20,4	11,15
Ван-Гофф и Мейергофер [6]	19,91	11,13
Ильинский, Варышаев, Гиттерман [6]	19,9	11,11

и принимаем для начала вычислений. В дальнейшем в аналогичных расчетах для начала вычислений принимаем значение активности воды в насыщенном растворе той соли, для которой наблюдается наиболее низкое значение активности. Обычно раствор нескольких солей имеет активность воды, равную или более низкую, чем активность воды в растворах одной соли. Следовательно, такой прием

обеспечивает в начале вычислений возможное приближение к искомому значению активности воды в растворе нескольких солей.

Значение активностей и изоактивных концентраций находим по таблицам, составленным А. В. Здановским [5]. Для 25° насыщенный раствор NaCl (L_1) имеет концентрацию 26,49%* и активность воды 0,75. Насыщенный раствор KCl (L_2) при 25° имеет концентрацию 26,52%. Найденному значению активности 0,75 отвечает концентрация KCl , равная 35,8%. Следовательно,

$${}_{0,75}^2\gamma_1 = \frac{35,8}{26,5} = 1,351 \quad \text{и} \quad {}_{0,75}^1\gamma_2 = \frac{26,5}{35,8} = 0,7402.$$

Подставляем значения раздельных растворимостей и коэффициентов изоактивности в уравнение (3):

$$\alpha_1 = \frac{26,49^2}{\sqrt{26,49^2 + (0,7402 \cdot 25,52)^2}} = 21,20,$$

$$\alpha_2 = \frac{26,52^2}{\sqrt{(1,351 \cdot 26,49)^2 + 26,52^2}} = 15,79;$$

отсюда

$${}_{a_{1,2}}\bar{L}_1 = \sqrt{21,20 \cdot 26,49 + 0,7402^2 \cdot 15,79 \cdot 26,52} = 28,12,$$

$${}_{a_{1,2}}\bar{L}_2 = \sqrt{1,351^2 \cdot 21,20 \cdot 26,49 + 15,79 \cdot 26,52} = 37,96;$$

очевидно,

$${}_{a_{1,2}}\bar{L}_1 = {}_{a_{1,2}}\bar{L}_2 \cdot {}_{a_{1,2}}^1\gamma_2,$$

т. е.

$$37,96 \cdot 0,7402 = 28,10.$$

Находим значение концентраций NaCl и KCl в точке насыщения двумя солями:

$$l_1 = \frac{21,20 \cdot 26,49}{28,12} = 20,0,$$

$$l_2 = \frac{15,79 \cdot 26,52}{37,96} = 11,0.$$

Полученная расчетная величина достаточно близка к экспериментальным данным (см. табл. 2).

* Все вычисления выполнены для весовых концентраций солей и воды. Значения растворимостей взяты по данным [6].

Степень точности расчетов, по-видимому, лежит в пределах отклонений опытных значений, полученных различными авторами. Аналогичные расчеты для системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ были выполнены для 0 и 100° .

Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температура системы, $^\circ\text{C}$	Исходные данные					Результаты вычислений		Экспериментальные данные	
	L_1	L_2	a_1	$\frac{1}{a_1} \bar{L}_2$	$\frac{2}{a_1} \bar{L}_1$	l_1	l_2	l_1	l_2
0	26,30	21,77	0,753	0,7402	1,351	21,57	7,02	20—22,48	7,35—8,42
100	28,12	36,03	0,725	0,7339	1,362	17,67	19,99	15,99—18,8	19,88—22,4

Результаты вычислений для температур 0 и 100° также близки к экспериментальным данным. В качестве примера расчетов для более сложных систем соответствующие вычисления были выполнены для совместных растворимостей солей в системе $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 15° . Для систем $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{KCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 15° расчеты выполнены аналогично с вышеописанными для системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ (0; 25; 100°).

Результаты расчетов сведены в табл. 4.

Таблица 4

Сопоставление результатов вычислений и опытных данных

Система	Соль	Результаты вычислений	Опытные данные [6]
$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$	NaCl KCl	20,57 9,48	20,66 10,48
$\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$	NaCl NH_4Cl	17,92 13,10	18,20 13,56
$\text{KCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$	KCl NH_4Cl	9,20 19,61	10,60 20,30

Растворимость в точке насыщения тремя солями характеризуется следующими уравнениями:

$$l_1 = \frac{L_1^2}{\sqrt{L_1^2 + \frac{1}{a_1} \bar{L}_2^2 + \frac{1}{a_1} \bar{L}_3^2}} \frac{L_1}{a_{1,2,3} \bar{L}_1}, \quad (12a)$$

$$l_2 = \frac{L_2^2}{\sqrt{\frac{2}{a_1} \bar{L}_1^2 + L_2^2 + \frac{2}{a_1} \bar{L}_3^2}} \frac{L_2}{a_{1,2,3} \bar{L}_2}, \quad (126)$$

$$l_3 = \frac{L_3^2}{\sqrt{\frac{3}{a_1} \bar{L}_1^2 + \frac{3}{a_1} \bar{L}_2^2 + L_3^2}} \frac{L_3}{a_{1,2,3} \bar{L}_3},$$

где a_1 — активность воды в насыщенном растворе, имеющем наиболее низкую активность; $a_{1,2,3}$ — активность воды в растворе, насыщенном тремя солями. Значение величины $a_{1,2,3} \bar{L}_1$, $a_{1,2,3} \bar{L}_2$ и $a_{1,2,3} \bar{L}_3$ определяется

уравнениями

$$a_{1,2,3} \bar{L}_1 = \sqrt{\alpha_1 L_1 + \frac{1}{\alpha_1^2} \cdot \alpha_2 \cdot L_2 + \frac{1}{\alpha_1^3} \cdot \alpha_3 \cdot L_3}, \quad (13a)$$

$$a_{1,2,3} \bar{L}_2 = \sqrt{\frac{1}{\alpha_2^2} \cdot L_1 \cdot \alpha_1 + \alpha_2 \cdot L_2 + \frac{1}{\alpha_2^3} \cdot \alpha_3 \cdot L_3}, \quad (13б)$$

$$a_{1,2,3} \bar{L}_3 = \sqrt{\frac{1}{\alpha_3^2} \cdot L_1 \cdot \alpha_1 + \frac{1}{\alpha_3^2} \cdot \alpha_2 \cdot L_2 + \alpha_3 \cdot L_3}. \quad (13в)$$

Значения, принятые для расчета, приведены в табл. 5.

Таблица 5

NaCl(L_1)	26,39	$\frac{1}{0,75} \gamma_2$	0,7402	$\frac{1}{0,75} \gamma_3$	0,8494
KCl(L_2)	24,75	$\frac{2}{0,75} \gamma_1$	1,351	$\frac{2}{0,75} \gamma_3$	1,147
NH ₄ Cl(L_3)	26,05	$\frac{3}{0,75} \gamma_1$	1,177	$\frac{3}{0,65} \gamma_2$	0,8715

Находим следующие значения α : $\alpha_1 = 17,65$, $\alpha_2 = 11,47$ и $\alpha_3 = 18,85$. По значениям α находим величину $L_{a_{1,2,3}}$:

$$a_{1,2,3} \bar{L}_1 = 31,24$$

$$a_{1,2,3} \bar{L}_2 = 42,19 \quad a_{1,2,3} \bar{L}_2 \cdot a_2 \gamma_2 = 42,19 \cdot 0,7402 = 31,23,$$

$$a_{1,2,3} \bar{L}_3 = 36,77 \quad a_{1,2,3} \bar{L}_3 \cdot a_1 \gamma_3 = 36,77 \cdot 0,8494 = 31,23$$

и вычисляем концентрации солей в точке совместного насыщения тремя солями:

Экспериментальное значение [°]

$$l_1 = \frac{17,65 \cdot 26,39}{31,24} = 14,92 \quad 15,56$$

$$l_2 = \frac{11,47 \cdot 24,75}{42,19} = 6,73 \quad 6,87$$

$$l_3 = \frac{18,85 \cdot 26,05}{36,77} = 13,36 \quad 12,15$$

$$\Sigma_{\text{солей}} = 35,01 \quad 34,58$$

Приведенный пример показывает, что вычисления и в случае многокомпонентных систем дают достаточно точные результаты. В свою очередь, величина совместной растворимости позволяет найти растворимость солей в насыщенных растворах [4] и значение активности воды, т. е. достаточно полно охарактеризовать водно-солевые системы в целом.

Выводы

1. Предложено при расчетах растворимости в многокомпонентных системах использовать уравнения, основанные на законе действующих масс, с заменой истинных концентраций на изоактивные и введение поправок, учитывающих переход от начального состояния системы к конечному.

2. Проверена эффективность применения предложенных принципов. Вычисленные величины близки к экспериментальным данным и отклоняются в пределах расхождений, наблюдавшихся при исследованиях различных авторов.

Поступила
7.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Ахумов, Ж. общ. химии, 5, 131, 1935.
2. Е. И. Ахумов, Ж. общ. химии, 6, 691, 1936.
3. Е. И. Ахумов, Н. С. Спиро, Докл. АН СССР, 91, 573, 1953.
4. Е. И. Ахумов, Н. С. Спиро, Ж. прикл. химии, 27, 1163, 1954.
5. А. Б. Здановский, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та галургии, 21, 26, Госхимиздат, 1949.
6. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович, Справочник по растворимости солей, т. 1. 2, Госхимиздат, 1953, 1954.

CALCULATION OF THE CO-SOLUBILITIES OF SALTS

N. S. Spiro (Leningrad)

S u m m a r y

It has been suggested that calculation of solubilities in multi-component systems should be based on the mass action law, isoactive concentrations being substituted for the true concentrations in the equations and corrections introduced for the transition from the initial to the final state of the system. The validity of the above principles has been tested. The calculated values have been found to accord closely with experimental data, the deviations being within the range of differences between the results of different authors.

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛОВ ХРОМА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Т. В. Роде, В. Б. Казанский и Ю. И. Печерская

Окислы хрома на алюмосиликате и других носителях применяются в качестве катализаторов ряда промышленных процессов и, в частности, полимеризации олефинов [1—7]. Синтез катализатора обычно проводится пропиткой алюмосиликата или другого носителя [4] раствором хромового ангидрида и последующей его термообработкой. При этом происходит термическое разложение хромового ангидрида. Активным началом катализатора в некоторых случаях может явиться один из промежуточных окислов хрома, образующихся при повышении температуры при активировании катализатора или в процессе проводимой реакции благодаря ее восстановительной среде.

Для выяснения данного вопроса желательно иметь для сравнения эталоны сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) этих промежуточных окислов для того, чтобы, сопоставляя их со спектрами хромовых катализаторов различных органических процессов на разных стадиях их приготовления и на разных стадиях каталитических реакций, можно было сделать вывод о природе окислов, определяющих каталитическую активность этих сложных контактов в той или иной проводимой реакции. Для получения указанных эталонов, а также для характеристики физико-химической природы промежуточных окислов хрома, определявшейся ранее одним из авторов настоящей работы [8, 9] химическими методами и методами физико-химического анализа, нам представлялось целесообразным изучить ЭПР индивидуальных окислов, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида.

Изучением термического разложения хромового ангидрида занимались многие исследователи [10—16]. Большинство авторов [10—12, 14] считают, что при этом образуются два промежуточных химических соединения, для которых даются различные составы без уточнения их физико-химической природы. Есть также предположение [16], не оправдавшееся в дальнейшем [8, 9, 13, 14], об образовании двух рядов твердых растворов.

Наиболее подробно термическое разложение хромового ангидрида было изучено одним из авторов настоящей работы [8, 9]. Методами физико-химического анализа было установлено существование и выяснены условия образования и свойства четырех промежуточных окислов хрома, а именно: дека-, би- и монохроматов хрома и соединение суммарного состава двуокиси хрома.

Декахромат хрома $\text{Cr}_2(\text{Cr}_{10}\text{O}_{31})_3 = \text{CrO}_{2.906}$ образуется в виде твердого черного вещества из расплавленного хромового ангидрида при нагревании его до 250—270°. В отличие от CrO_3 , он обычно рентгеноаморфен, при дальнейшем нагревании не плавится, а диспропорционирует на хромовый ангидрид вторичного происхождения и бихромат хрома.

Бихромат хрома $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 = \text{Cr}_8\text{O}_{21} = \text{CrO}_{2.625}$ образуется в виде черного пористого твердого тела путем диспропорционирования декахромата хрома и хромового ангидрида вторичного происхождения при 280—290°, имеет кристаллическую структуру низкой сингонии. Если исходить при синтезе из больших навесок хромового ангидрида, то нагревание не приводит к образованию бихромата, так как имеющийся при этом место большей суммарный экзотермический эффект [8, 9] перекрывает температуру его разложения (360—365°). В этих случаях продуктом разложения и диспропорционирования является третье промежуточное соединение, а именно, монохромат хрома.

Монохромат хрома $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 = \text{Cr}_5\text{O}_{12} = \text{CrO}_{2,40}$ образуется при термическом разложении бихромата хрома около 360° или при диспропорционировании декахромата хрома при применении больших навесок исходного хромового ангидрида. Это соединение образуется также в виде черного, пористого, очень твердого тела и имеет кристаллическую структуру низкой симметрии, но не идентичную с бихроматом хрома. При повышении температуры до $430\text{--}470^\circ$ он разлагается, выделяя кислород и образуя окись хрома с небольшим избытком активного кислорода вплоть до суммарного состава $\text{Cr}_{1,56}$. Из последнего активный кислород удаляется непрерывно при дальнейшем повышении температуры, не давая эффектов на термограммах. Монохромат хрома ферромагнитен.

При синтезе вышеуказанных химических соединений большую роль играет соответствие между температурой и временем термической обработки исходных препаратов [8, 9].

Четвертое соединение — суммарного состава двуокиси хрома CrO_2 — образуется только в тех случаях, когда разложение монохромата или исходного хромового ангидрида ведут в автоклаве при повышенном давлении кислорода (до $200\text{--}250$ атм) и $470\text{--}485^\circ$. Разложение монохромата хрома при обычном атмосферном или пониженном давлении [8, 9, 12, 14] к образованию этого соединения не приводит. В этом случае, как указано выше, образуется твердый раствор кислорода в окиси хрома. Соединение это, так же как и монохромат хрома, ферромагнитно. Оно кристаллизуется с образованием тетрагональной решетки типа рутила [13, 14, 17, 18, 19] и параметрами $a=4,423\text{ \AA}$ и $c=2,917\text{ \AA}$ [19]. Температура Кюри по одним данным [17] равна 115° , а по другим — 121° [18].

Нами были синтезированы и получены в индивидуальном состоянии и исследованы методом ЭПР все четыре вышеуказанных соединения. Измерения проводились в интервале температур от -196 до 250° на установке ЭПР-2 ИХФ АН СССР [20]. Прибор записывал первую производную от линии поглощения высокочастотного поля. Длина волны соответствовала $3,2$ см. Магнитное поле изменялось от 0 до $7,5$ кэ.

Хромовый ангидрид, являясь высшим окислом хрома, не имеет неспаренных электронов и не дает сигнала ЭПР.

Декахромат хрома и бихромат хрома дали при комнатной температуре симметричные линии поглощения (на рис. 1 соответственно кривые 1 и 2). Интенсивность сигнала в случае декахромата хрома примерно в пять раз меньше, чем в случае бихромата хрома.

Ширина линий была 180 э, а g -фактор близок к $1,97$, что соответствует иону трехвалентного хрома (см. [21]). Это подтверждает наличие его в данных соединениях (не подвергавшихся никакой обработке) и отсутствие диспропорционирования при проведении их химических анализов мокрым путем. Данные эти подтверждают те формулы хроматов хрома, которые были приняты для них Т. В. Роде [8, 9] в итоге изучения их методами химического и физико-химического анализов. В связи с этим интересно отметить работу [22], в которой методом меченых атомов показано отсутствие обмена между трех- и шестивалентным хромом при химической обработке хроматов хрома.

Клеммом [23] были проведены измерения магнитной восприимчивости препарата, изготовленного Глемзером и имевшего рентгенограмму порошка, идентичную нашему препарату бихромата хрома (Cr_2O_7). Из-

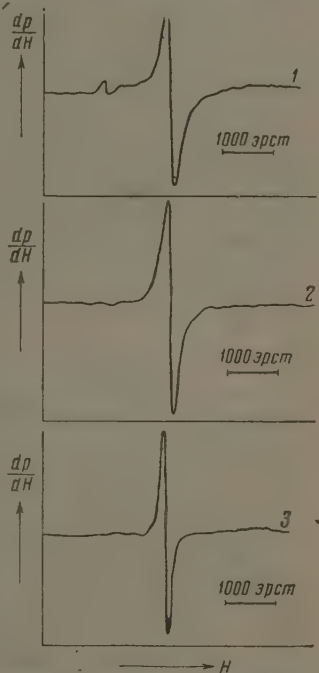


Рис. 1. Первые производные линий поглощения высокочастотного поля, полученные при комнатной температуре: 1 — для декахромата хрома; 2 — для бихромата хрома; 3 — для гидроокиси хрома

мерения показали, что этот препарат, которому Глемзер приписал формулу $\text{Cr}_5\text{O}_{13} = \text{CrO}_{2,60}$, вопреки его предположениям, содержал не пяти-, а трех- и шестивалентный хром. Эти данные вместе с нашими исследованиями ЭПР подтверждают, что первыми двумя продуктами ступенчатого термического разложения хромового ангидрида являются

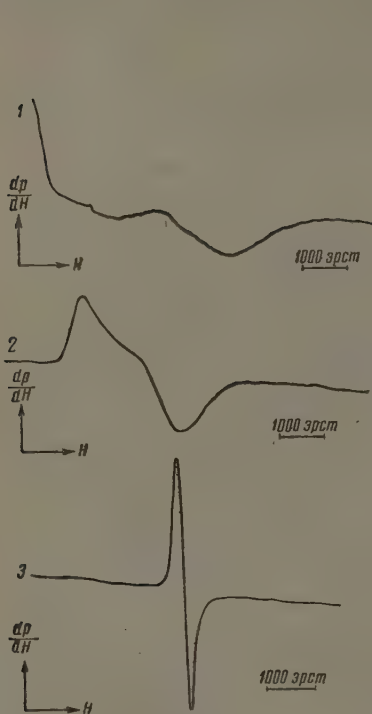


Рис. 2

Рис. 2. Первые производные линий поглощения высокочастотного поля для монохромата хрома (Cr_5O_{12}): 1 — при комнатной температуре; 2 — при 105° ; 3 — при 130°

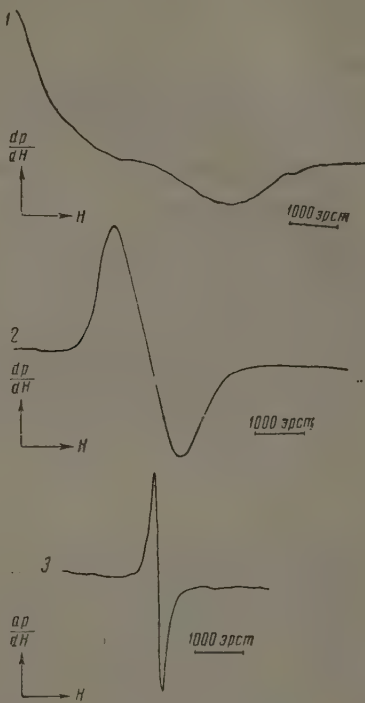


Рис. 3

Рис. 3. Первые производные линий поглощения высокочастотного поля для соединения суммарного состава двуокиси хрома (Cr_2O_3): 1 — при комнатной температуре; 2 — при 105° ; 3 — при 130°

хроматы хрома с трех- и шестивалентным хромом в их составе. Нами был изучен также ЭПР серо-голубой гидроокиси хрома, синтезированной осаждением аммиаком из раствора азотнокислого хрома и высушенной на воздухе при комнатной температуре. Ширина линии поглощения гидроокиси (рис. 1, кривая 3) была 130 э и соответствовала g -фактору, также равному $1,97$. Близость g -факторов, полученных для гидроокиси и для дека- и бихромата хрома (рис. 1, кривые 1, 2 и 3), является дальнейшим подтверждением того, что в дека- и бихромате хрома сигнал связан с трехвалентным хромом.

Препараты $\text{CrO}_{2,40}$ и полученное нами под давлением соединение суммарного состава Cr_2O_3 в соответствии со своим ферромагнетизмом дали при комнатной температуре широкие сигналы несимметричной формы, приведенные на рис. 2 и 3 (кривые 1). Представляло интерес изучить их ЭПР выше температуры Кюри, в связи с чем и был исследован ЭПР этих соединений при различных повышенных температурах.

Линии поглощения для соединений $\text{CrO}_{2,40}$ и CrO_2 при комнатной температуре, при 105 и 130° приведены на рис. 2 и 3.

Термическое разложение этих соединений при 130° еще не могло иметь места, так как термографическое исследование обоих соединений [8, 9] показало, что разложение их наблюдается соответственно только выше 0 и 510°. Даже при длительном выдерживании в печи-термостате в течение нескольких часов соединения эти начинают разлагаться только выше 340°. Это показывает, что сигналы ЭПР, приведенные на рис. 2 и 3, относятся именно рассматриваемым соединениям, а не продуктам их термического распада. Контрольные спектры, снятые при комнатной температуре после измерения ЭПР при повышенных температурах, подтвердили отсутствие разложения изучавшихся препаратов.

Из приведенных на рис. 2 и 3 кривых видно, что форма линий ЭПР для обоих соединений сильно изменяется с температурой, и выше температуры Кюри (при 130°) в обоих случаях наблюдаются одинаковые по форме симметричные линии ЭПР шириной в 150 э с g -фактором, также близким к 1,97. Близость полученных g -факторов линий ЭПР для гидроокиси и для соединения $\text{CrO}_{2,40}$ говорит в пользу того, что соединение это действительно является моноксидом хрома с трех- и шестивалентным хромом в своем составе.

Соединению суммарного состава CrO_2 , получаемому из хромового ангидрида или из моноксида хрома только в автоклаве при повышенных давлениях кислорода, в литературе приписывается формула двуокиси хрома с четырехвалентным хлором в его составе [13, 17]. Наличие у этого соединения выше температуры Кюри сигнала ЭПР, близкого к такому у гидроокиси хрома с шириной в 150 э и g -фактором $\sim 1,97$, говорит, по-видимому, скорее в пользу того, что это соединение тоже является оксидом хрома с трех- и шестивалентным хромом в его составе. Для выяснения физико-химической природы этого соединения и валентности хрома требуется дальнейшее изучение, которое должно решить вопрос о том, какая формула для него является правильной: CrO_2 или $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$, с четырех- или с трех- и шестивалентным хромом.

Возможность отнести сигнал ЭПР, полученный для этого соединения при 130°, за счет примеси трехвалентного хрома отпадает, так как исследованный препарат по химическому анализу имел всего 0,01 мол. % примеси окиси хрома, а интенсивность полученного сигнала была настолько велика, что не могла отвечать такому малому количеству примеси.

Проведенное исследование ЭПР для соединений, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида, может значительно облегчить задачу решения вопроса об активном начале в катализаторах, синтезируемых пропиткой различных носителей раствором хромового ангидрида, путем сопоставления ЭПР исследуемых катализаторов с сигналами ЭПР, приведенными в данной работе.

Так, например, термографическое изучение хромового катализатора на алюмосиликате [7] установило химическое взаимодействие между окисью алюминия, являющейся одной из составных частей носителя, и хромовым ангидридом при их активировании в атмосфере воздуха. ЭПР катализатора, приготовленного аналогичным образом, подтвердил факт такого взаимодействия, так как сигнал этого катализатора отличался от сигналов всех четырех исследованных промежуточных окислов хрома, снятых при комнатной температуре.

Выводы

1. В итоге изучения ЭПР промежуточных окислов хрома, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида, а именно: дека-, би- и моноксидов хрома, а также гидроокиси хрома и кристаллического соединения суммарного состава двуокиси хрома с тетра-

нальной решеткой типа рутила, получаемого под давлением кислорода, установлено, что дека-, бихромат и гидроокись хрома при комнатной температуре, а ферромагнитные монокромат хрома и соединение суммарного состава двуокиси хрома выше их температуры Кюри (при 130°) дают симметричные линии поглощения шириной 130—150 э с g -фактором $\sim 1,97$.

2. Это подтверждает высказанный ранее одним из авторов [8, 9] взгляд на промежуточные окислы хрома как на хроматы хрома с трех- и шестивалентным хромом в их составе. Вопрос о валентности хрома в соединении суммарного состава Cr_2O_3 , получаемом под давлением, требует дальнейшего изучения.

3. Полученные результаты могут быть использованы для выяснения активного начала хромовых катализаторов, синтезируемых пропиткой различных носителей раствором хромового ангидрида и последующей их термической обработкой в атмосфере воздуха.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
14.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельгийский пат. 530617, 1954; Chem. Engng, 62, 103, 1955.
2. Патент фирмы Филлипса; Chem. Engng News, 34, 1997, 1956.
3. Патент США 2692295 Ch. A., 50, 13844, 1956.
4. A. Clark, J. Hogan, R. Banks, W. Lanning, Ind. Eng. Chem., 48, 1152, 1956.
5. R. Mihail, I. Chicos, P. Corlateanu, A. Jonescu, Rev. Chim., № 7—8, 430, 1958.
6. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, Успехи химии, 26, 1355, 1957.
7. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, Т. В. Роде, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 6, 1079, 1959.
8. Т. В. Роде, Автореферат дис. ИОНХ АН СССР, 1956.
9. Т. В. Роде, Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы, Изд-во АН СССР, М., 1961.
10. И. Г. Рысс и А. И. Сельянская, Acta Phys. Chim. USSR, 8, 623, 1938.
11. K. Honda, T. Sone, Sci. report Tohoku Univ., 3, 223, 1914.
12. A. Simon, T. Schmidt, Z. anorgan. und allgem. Chem., 153, 209, 1926.
13. R. Schwarz, I. Fankuchen, R. Ward, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1676, 1952.
14. O. Glemser, U. Hauschild, F. Trupel, Z. anorgan. Chem., 277, 113, 1954.
15. Ф. И. Васенин, Ж. общ. химии, 17, 450, 1947.
16. A. Cameron, E. Harbard, A. King, J. Chem. Soc., 55, 1939.
17. С. М. Ария, С. А. Шукарев, В. Б. Глушкова, Ж. общ. химии, 23, 1241, 1953.
18. C. Guillaud, A. Michel, J. Benard, M. Fallot, C. r., 219, 58, 1944.
19. K. Wilhelmi, O. Jonsson, Acta chem. scand., 12, 1532, 1958.
20. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, 1, 92, 1959.
21. Z. Maxwell, T. Mc Luire, Rev. Mod. Phys., 25, 279, 1953.
22. A. Aten, H. Steinberg, D. Heymann, A. Fontin, Rev. trav. chim. Pays-Bas., 72, 94, 1953.
23. W. Klemm, Bull. Soc. chim. France, № 10, 1327, 1956.

ELECTRON MAGNETIC RESONANCE STUDY OF CHROMIUM OXIDES

T. V. Rode, V. B. Kazanskii and Yu. N. Pecherskaya (Moscow)

S u m m a r y

EMR studies of intermediate chromium oxides formed in the thermal decomposition of chromic anhydride; namely chromium deca-, di- and monochromates, as well as chromium hydroxide and a crystalline substance of the over-all composition of chromium dioxide, with tetragonal lattice of the type of rutile obtained under oxygen pressure, have shown that deca-, dichromates and chromium hydroxide at room temperature and ferromagnetic chromium monochromate and chromium dioxide above their curie points (at 130°) give symmetrical absorption lines of 130—150 oersteds width with a g factor of about 1.97. This confirms the earlier expressed assumption of one of the authors (8, 9) that intermediate chromium oxides are chromium chromates with three- and hexavalent chromium in their composition. The question of the valency of chromium in compounds of the over-all composition CrO_2 , obtained under pressure is still open. The results obtained may be utilized for judgment about the active component of chromium catalysts prepared by impregnating various carriers with chromium anhydride solution and subsequent thermal treatment in air.

О ХЕМОСОРБЦИИ АТОМОВ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ
ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛА

Э. Л. Нагаев

Ф. Ф. Волькенштейном исследована хемосорбция одновалентных электроположительных атомов на идеально полярном кристалле. Им показано, что возможны два типа связи атома с кристаллом: «нейтральная связь», осуществляемая при помощи валентного электрона атома [1], и «заряженная» связь, когда адсорбированный атом захватывает электрон проводимости кристалла [2]. Однако рассмотрение Ф. Ф. Волькенштейна проведено на одномерной модели кристалла. Между тем, хорошо известно, что закономерности, полученные на одномерной модели, далеко не всегда справедливы в реальном многомерном случае. Далее, заслуживает внимания замечание Н. Д. Соколова [3], что эти два типа связи получены в работах Ф. Ф. Волькенштейна из разных гамильтонианов, хотя они по сути дела являются различными состояниями одной квантовомеханической системы.

Я. Коутецким [4] и Гримли [5] показано, что результаты Ф. Ф. Волькенштейна для «нейтральной» связи справедливы и в трехмерной модели кристалла. В настоящей работе проведено исследование возможности образования заряженной связи в многомерном случае*. При этом исходим из того же гамильтониана, который использован в [6] для исследования «нейтральной» связи.

Ф. Ф. Волькенштейном [7] была исследована также кинетика образования «заряженной» связи атомов с кристаллом. Им получено, что энергия активации этого процесса зависит от свойств только одного из реагентов кристалла. Ниже будет проведено более точное исследование этого вопроса.

О возможности образования «заряженной» связи. Рассматривается адсорбция одновалентного электроположительного атома А на идеально полярном кристалле MR , состоящем из одно- или двухзарядных катионов М и анионов R. Поверхность кристалла предполагается плоскостью. Элементарная ячейка кристалла для простоты считается имеющей основанием квадрат (т. е. поверхностная группа симметрии кристалла C_{4v}). Кристалл рассматривается как абсолютно жесткий. Будем считать, что амплитуда поверхностных электронных состояний велика лишь в первом поверхностном слое ионов.

Введем систему координат таким образом, чтобы ось z была перпендикулярна поверхности кристалла предполагаемой плоскостью, а осям x и y соответствовали бы два взаимно перпендикулярных направления, по которым расстояние между соседними одноименными ионами минимально (рис. 1). Поверхностные ионы будем нумеровать их координатами x и y , выраженными в периодах решетки a . В этой системе ион адсорбированного атома A^+ имеет координаты $(0, 0, z)$, т. е. центром адсорбции является катион решетки.

Поскольку желаем получить «заряженную» связь из того же гамильтониана, что и «нейтральную», задача ставится как многоэлектронная. Под коллективом электронов понимаются электроны внешних оболочек анионов и валентный электрон атома А. Остальные электроны системы кристалл — адсорбированная частица включаются в ионный остов этой системы.

Используем вариант метода вторичного квантования, в котором интегралы неортогональности между базисными функциями малы, но от-

* Этот вопрос был исследован в многомерном случае В. Л. Бонч-Бруевичем [14], но использованное им приближение сплошной среды применимо лишь для узкого класса систем.

личны от нуля. Гамильтониан с точностью до величин порядка квадратов интегралов неортогональности приведен в [6]. Базисные функции φ_γ включают в себя атомные функции, соответствующие адсорбированной частице и металлическим и металлоидным атомам кристалла. Индекс γ включает в себя спин s , номер g атома, около которого центрирована эта функция, и индекс i состояния электрона в электронной оболочке этого атома. Условие идеальной полярности кристалла сводится к требованию, чтобы в его основном состоянии числа заполнения всех одночастичных состояний, соответствующих внешним оболочкам анионов, были равны 1.

Введем понятие электронного «вакуума» системы кристалл — адсорбированная частица, определив его условием, что все внешние оболочки поверхностных анионов заполнены, а валентный электрон атома A отсутствует. Будем считать, аналогично [8], что число квазичастиц, возбужденных из «вакуума» (равное числу операторов рождения и уничтожения, действующих на «вакуумную» амплитуду состояния Φ_0), является интегралом движения.

Считается, что дырка, образовавшаяся при возбуждении электрона кристалла в зону проводимости, не принимает участия в образовании связи атома с кристаллом. Случай, когда в образовании связи принимают участие как электрон, так и дырка, исследован нами в [9]. Волновая функция системы электронов в соответствии со сказанным ищется в виде:

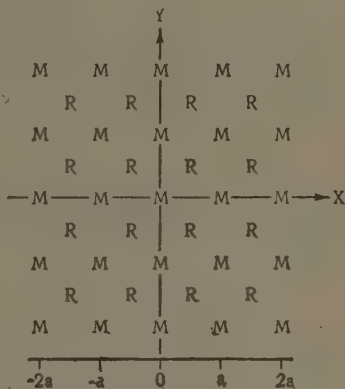


Рис. 1

$$\Phi = \sum_{x_n, y_n} \sum_{x_p, y_p} \sum_i \{f_n(A, g) f_p(h_i) [a_A^* + a_g^* \pm a_{A-g}^*] a_{h_i}^*\} \Phi_0. \quad (1)$$

Здесь $g = (X_n, Y_n)$, $h = (X_p, Y_p)$, знаки «+» и «—» над символом координатной части состояния означают спин электрона. Индекс состояния i в оболочке при описании «возбужденных» электронов опущен, поскольку рассматриваются лишь s -состояния. Верхний знак в (1) соответствует параллельным спинам «возбужденных» электронов, нижний — антипараллельным спинам. Неизвестные коэффициенты f определяются вариационным методом Ритца.

Ограничимся приближением ближайших соседей, из всех интегралов неортогональности будем считать отличным от нуля только $S(A_1, (0, 0)) = S_{AM}$. Из-за быстрого спада потенциала адсорбированного атома естественно считать, что возмущающее действие этого атома электрон кристалла чувствует, лишь когда он фиксирован на ионе $(0, 0)$.

В указанных предположениях получаем следующую систему уравнений для величин f_n :

$$\begin{aligned} f_n(A, (X, Y)) \{ \varepsilon_3 - E_n \} + \{ f_n(A, (X+1, Y)) + f_n(A, (X-1, Y)) + \\ + f_n(A, (X, Y+1)) + f_n(A, (X, Y-1)) \} k^M + \\ + f_n(A, (X, Y)) \{ \varepsilon_0 - \varepsilon_3 \mp J_{AM} \} \delta(X) \delta(Y) = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Порядок двойных знаков в (2) соответствует (1). Здесь E_n — энергия двух «возбужденных» электронов; ε_0 — энергия системы, когда электрон кристалла фиксирован на ионе $(0, 0)$, без учета обмена с состоянием A ; J_{AM} — обменный интеграл между состояниями $(0, 0)$ и A ; ε_3 — энергия

системы, когда электрон кристалла фиксирован на ионе $(X, Y) \neq (0, 0)$; k^M — многоэлектронный аналог блоховского интеграла. Величина $\delta(X)$ равна 1 при $X = 0$, и равна 0 в остальных случаях.

Система уравнений (2) решается при помощи метода регулярных возмущений И. М. Лифшица [10]. Оператор возмущения имеет вид:

$$\Lambda_3(X, Y, X', Y') = (\varepsilon_0 - \varepsilon_3 \mp J_{AM}) \delta(X) \delta(Y) \delta(X') \delta(Y'). \quad (3)$$

Невозмущенная система уравнений имеет решения:

$$f_n^0(A, (X, Y)) = \frac{1}{2\pi} e^{i(\lambda_x X + \lambda_y Y)} \quad (4)$$

(нормировка на $2\delta(\lambda_x - \lambda'_x) \delta(\lambda_y - \lambda'_y)$),

$$E_n^0 = \varepsilon_3 + 2k^M (\cos \lambda_x + \cos \lambda_y), \quad (5)$$

где λ_x и λ_y — произвольные вещественные числа.

Согласно [10], кроме полосы энергий (5), в энергетический спектр возмущенной задачи могут входить дискретные уровни, которые определяются из уравнения

$$1 + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_3 \mp J_{AM})}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\lambda_x d\lambda_y}{\varepsilon_3 + 2k^M (\cos \lambda_x + \cos \lambda_y) - E_n} = 0. \quad (6)$$

Выполняя интеграции в (6) при помощи соотношения

$$1/\alpha = \int_0^{\infty} e^{-\alpha s} ds \quad (\alpha > 0)$$

и интегрального представления функций Бесселя, приходим к следующему трансцендентному уравнению для определения дискретных энергетических уровней:

$$K(ix) = \frac{a_0}{x}, \quad (7)$$

где $K(ix)$ — полный эллиптический интеграл первого рода,

$$x = \frac{4|k^M|}{\sqrt{(E_n - \varepsilon_3)^2 - (4k^M)^2}}, \quad (8)$$

$$a_0 = \frac{2\pi|k^M|}{\varepsilon_0 - \varepsilon_3 \mp J_{AM}} \theta(E_n - \varepsilon_3). \quad (9)$$

Знаковая функция $\theta(E_n - \varepsilon_3)$ равна 1, если $E_n > \varepsilon_3$, и равна (-1) , если $E_n < \varepsilon_3$.

Покажем, исходя из (7), что адсорбированный атом является центром захвата для электрона кристалла. Отметим, прежде всего, что уравнение (7) не имеет решений, при которых $|E_n - \varepsilon_3| < 4k^M$. В самом деле, при таких значениях E_n величина x , а с ней и правая часть уравнения (7) — чисто мнимая, в то время как левая часть этого уравнения — вещественная. Это значит, что уравнение (7) может давать энергетические уровни лишь вне полосы энергий (5), соответствующей свободному электрону кристалла.

При вещественных x кривые $K(ix)$ и a_0/x могут пересечься, лишь если $a_0 > 0$. При $x \rightarrow 0$ $K(ix) \rightarrow \pi/2$, $a_0/x \rightarrow \infty$. При увеличении x функции $K(ix)$ и a_0/x монотонно убывают (рис. 2). Для того чтобы показать, что эти кривые пересекаются при всех конечных положительных значениях a_0 , достаточно установить, что при $x \rightarrow \infty$ функция $K(ix)$ убывает медленнее, чем $1/x$.

Выберем число n такое, что $n^2 \gg 1$, но $n/x \ll 1$. Очевидно,

$$K(ix) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \alpha}} > \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \alpha}} \approx \frac{\ln x}{x} - \frac{1}{x} \ln \frac{n}{2}. \quad (10)$$

Поскольку

$$\frac{\ln x}{x} / \frac{1}{x} \rightarrow \infty \text{ при } x \rightarrow \infty$$

из соотношения (10) следует, что кривые $K(ix)$ и a_0/x пересекаются, т. е. уравнение (7) имеет вещественные корни, но, согласно (8), это означает наличие дискретных уровней вне полосы энергий (5). Из требования $a_0 > 0$ вытекает, согласно (9), что дискретный уровень лежит ниже этой полосы, если

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_s \mp I_{AM} < 0. \quad (11)$$

Из квантовой химии известно [11], что в выражениях для энергии связи обменные члены на порядок превосходят кулоновские и что обменный интеграл между s -состояниями отрицателен. Таким образом, условие (11) может быть выполнено, лишь если в (11) выбран нижний знак, т. е. если спины электронов кристалла и атома антипараллельны.

Если спины этих электронов параллельны, то дискретный уровень лежит выше полосы (5), соответствующей свободному электрону кристалла, т. е. захват адсорбированным атомом электрона проводимости, в отличие от предыдущего случая, энергетически невыгоден.

Скорость увеличения числа частиц в заряженном состоянии при хемосорбции. Если в предыдущем параграфе можно было не учитывать колебаний решетки, поскольку они приводят лишь к поправке для электронной энергии, то при исследовании кинетики учет колебаний имеет принципиальное значение. В этом параграфе проведен расчет скорости увеличения числа частиц в «заряженном» состоянии при хемосорбции, учитывающий потенциальный барьер, возникающий из-за изменения положений равновесия нормальных осцилляторов ионного остова системы при электронном переходе.

Обозначим через N^0 и N^- число нейтральных и захвативших электрон кристалла атомов. Будем считать, что ударившийся о поверхность кристалла атом связывается с ней сначала нейтральной связью, и только после этого может захватить второй электрон. Ограничимся случаем малых, по сравнению с равновесным, заполнений, когда скорость десорбции пренебрежимо мала по сравнению со скоростью адсорбции, а скорость перехода нейтральных адсорбированных атомов в заряженное состояние велика по сравнению со скоростью обратного процесса.

Считая, что каждый ударившийся о поверхность кристалла атом адсорбируется на ней, можем написать:

$$\frac{dN^0}{dt} = \frac{\alpha}{\sqrt{kT}} P - \frac{dN^-}{dt}, \quad (12)$$

$$\frac{dN^-}{dt} = W_s N^0 n. \quad (13)$$

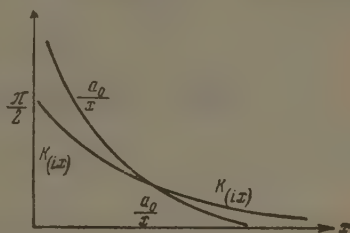


Рис. 2

Здесь p — давление газа, W_3 — вероятность захвата электрона нейтральным адсорбированным атомом за единицу времени, n — число электронов в поверхностной зоне проводимости. Не зависящий от температуры коэффициент α пропорционален произведению эффективного сечения для соударения атома с центром адсорбции (поверхностным катионом решетки) и числу центров адсорбции.

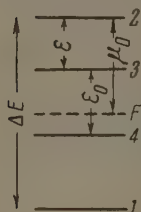


Рис. 3. 1 — энергия системы кристалл — атом при отсутствии взаимодействия между ними; 2 — то же самое, когда в кристалле возникли электрон и дырка проводимости, ΔE — ширина запрещенной зоны; 3 — энергия системы после адсорбции атома, произошедшей без участия носителей тока, ε — теплота такой адсорбции; 4 — энергия системы после того, как адсорбированный атом захватил электрон, F — положение уровня Ферми в кристалле до начала адсорбции

Решая уравнения (12) и (13) для случая $n \gg N^-$, когда концентрацию свободных электронов можно считать постоянной, получаем при малых t :

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{\alpha P W_3 n}{\sqrt{kT}} t. \quad (14)$$

Концентрация n дается равенством

$$n = C_0 kT \exp \left\{ \frac{\mu_0}{kT} \right\}. \quad (15)$$

Здесь μ_0 — положение уровня Ферми до начала адсорбции, энергия дна поверхностной зоны проводимости положена равной нулю. Коэффициент C_0 не зависит от температуры.

Температурная зависимость W_3 может быть получена лишь путем квантовомеханического расчета. При проведении его будем следовать работе [12].

Состояние собственного электрона хемосорбированного атома можно описать некоторой молекулярной орбитой, охватывающей этот атом и ближайшие к нему катионы. Локализация вблизи атома электрона кристалла со спином, противоположным спину собственного электрона, означает появление на этой орбите второго электрона. Изменение энергии системы электронов в результате локализации электрона обозначим через $-\varepsilon_p$ (p — квазимпульс свободного электрона, перешедшего на молекулярную орбиту).

Аналогично [12], в разложении гамильтониана взаимодействия электронов с колебаниями ионного остова ограничимся членами, линейными по нормальным координатам колебаний Q_j . Вероятность перехода электронов из состояния $\Phi(r_1, r_2, Q)$, соответствующего двухэлектронной связи атома с кристаллом, в состояние $\Phi_p(r_1, r_2, Q)$, соответствующее одноэлектронной связи атома с кристаллом, когда второй электрон находится в поверхностной зоне проводимости с квазимпульсом p , определяется многомерным вектором

$$S_j = -i\hbar^2 \int \Phi_p^*(r_1, r_2, Q) \frac{\partial}{\partial Q_j} \Phi(r_1, r_2, Q) dr_1 dr_2.$$

Величины S_j , как легко показать, получаются такими же, как если бы рассматривалась одноэлектронная задача о захвате носителя, поэтому можем непосредственно воспользоваться результатами работы [12].

Согласно [12], в пренебрежении изменением при электронном переходе колебательного спектра, вероятность W_p перехода в единицу времени захваченного адсорбированным атомом электрона в свободное со-

стояние с квазипульсом \bar{p} дается выражением

$$W_{\bar{p}} = C (kT)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{\bar{p}} (1 + \gamma_{\bar{p}}/2)^2}{kT \frac{2\gamma_{\bar{p}}}{p}} \right\}, \quad (16)$$

где

$$\gamma_{\bar{p}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_{\bar{p}}} \left(\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa} \right) (\bar{E}_{\bar{p}} - \bar{E})^2 d\bar{r}. \quad (17)$$

Здесь κ и κ_0 — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости кристалла, величины $\bar{E}_{\bar{p}}$ и \bar{E} — напряженности электрических полей, создаваемых конечным и начальным распределением электронной плотности.

Поскольку заряд свободного электрона при любом \bar{p} распределен по поверхности кристалла равномерно, то $\bar{E}_{\bar{p}}$ не зависит от \bar{p} . Будем считать поверхность кристалла изотропной, тогда

$$\gamma_{\bar{p}} = \frac{A}{\varepsilon_0 + p^2/2m^*}, \quad \text{где } A = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa} \right) \int (\bar{E}_0 - \bar{E})^2 d\bar{r}; \quad (18)$$

здесь ε_0 — глубина локального электронного уровня, создаваемого адсорбированным атомом, m^* — поверхностная эффективная масса электрона.

Подставляя (18) в (16) и суммируя по всему двумерному \bar{p} -пространству, получаем для полной вероятности W освобождения локализованного около адсорбированного атома электрона кристалла:

$$W = C_1 (kT)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_0 (1 + \gamma_0/2)^2}{kT \frac{2\gamma_0}{p}} \right\}. \quad (19)$$

где

$$C_1 = \frac{8\pi m^* C}{1 + A/2\varepsilon_0}.$$

Чтобы получить вероятность захвата электрона нейтральным адсорбированным атомом за единицу времени, используем условие теплового равновесия

$$W N_e^- = W_3 n_e N_e^0. \quad (20)$$

Индекс e означает, что берутся равновесные значения соответствующих величин.

Поскольку в исследуемом случае на одном локальном уровне могут находиться одновременно два электрона, обычная статистика Ферми—Дирака здесь неприменима. Воспользуемся статистикой локальных уровней, развитой в [13]. Если полное число адсорбированных атомов на поверхности N_e , то в условиях теплового равновесия

$$N_e^0 = \frac{2N_e \exp \{-\varepsilon_0 + \mu_e/kT\}}{1 + 2 \exp \{-\varepsilon_0 + \mu_e/kT\}}; \quad N_e^- = \frac{N_e}{1 + 2 \exp \{-\varepsilon_0 + \mu_e/kT\}}.$$

Множитель «2» перед экспонентой связан с двукратным вырождением «нейтрального» состояния адсорбированного атома. На основании формул (19)—(21) и (14), (15) получаем:

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{\alpha C}{2} P t (kT) \exp \left\{ \frac{\mu_0}{kT} - \frac{\varepsilon_0 (1 - \gamma_0/2)^2}{2\gamma_0} \right\}. \quad (22)$$

Как видно из (22), энергия активации $\mu_0 - \varepsilon_0 (1 - \gamma_0/2)^2/2\gamma_0$ для адсорбции с образованием заряженной связи* зависит от величины ε_0 , которая определяется как свойствами кристалла, так и свойствами адсорбированных частиц.

* Подчеркнем еще раз, что эта энергия активации характеризует лишь скорость увеличения числа адсорбированных атомов в заряженном состоянии, а не скорость увеличения полного числа хемосорбированных атомов $N^0 + N^-$.

Согласно оценке Кубо и Тоедзава, в случае ионных кристаллов для электронных переходов в объеме постоянная связи электрона с колебаниями решетки $\gamma_0 \sim 0,6-1$, в случае гомеоплярных кристаллов $\gamma_0 \sim 0,1-0,2$. Учитывая, что большинство катализаторов является не вполне полярными кристаллами и что на поверхности связь электрона с колебаниями слабее, чем в объеме, положим для оценки $\gamma_0 \approx 0,4$. Тогда часть энергии активации, связанная с перестройкой решетки, примерно равна ϵ_0 . Поскольку двухэлектронная связь приблизительно в два раза сильнее одноэлектронной, то $\epsilon_0 \approx D/2$, где D — энергия «заряженной» связи атома с кристаллом. Таким образом видим, что оба слагаемых в экспоненте (22), вообще говоря, величины одного порядка. При заданных μ_0 и γ_0 энергия активации тем больше, чем больше энергия связи атома с кристаллом.

Выводы

1. На многомерной модели доказано, что адсорбированный атом может захватить электрон проводимости кристалла. «Заряженная» форма связи атома с кристаллом получена из того же гамильтониана, что и «нейтральная». Найдены энергетические уровни системы.

2. Получено выражение для скорости хемосорбции атомов с образованием «заряженной» связи. Энергия активации, характеризующая скорость изменения числа частиц в «заряженном» состоянии при хемосорбции, определяется уровнем Ферми кристалла, энергией «заряженной» связи атома с кристаллом и силой связи электронов с колебаниями ионного остова.

Научно-исследовательский институт
электротехнического стекла

Поступила
28.III.1960



ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, **21**, 1317, 1947.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, **26**, 1462, 1952.
3. П. Д. Соколов, Выступление на Всесоюзной конференции по катализу, март, 1958.
4. Я. Коутецкий, Докл. АН СССР, **101**, 1194, 1955.
5. T. V. Grimley, Proc. Phys. Soc., **72**, 103, 1958.
6. Э. Л. Нагаев, Ж. физ. химии, **35**, 327, 1961.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, **27**, 159, 167, 1953.
8. В. Л. Бонч-Бруевич, Ж. эксперим. и теор. физ., **25**, 417, 1953.
9. Э. Л. Нагаев, Доклад на I Межвузовской конференции по адсорбции и катализу, МГУ, апрель, 1958.
10. П. М. Лифшиц, Ж. эксперим. и теор. физ., **17**, 1017, 1947; **17**, 1076, 1947.
11. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций. Изд. иностр. лит., 1948.
12. R. Kubo, L. Tosi, Prog. Theor. Phys., **13**, 160, 1955.
13. А. Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, 2-е изд. М.—Л., 1956; С. И. Пекар, Ж. эксперим. и теор. физ., **31**, 351, 1958.
14. В. Л. Бонч-Бруевич, Кандидатская дис., ИФХ АН СССР, 1951.

CHEMISORPTION OF ATOMS WITH PARTICIPATION OF CONDUCTIVITY ELECTRONS OF THE CRYSTAL

E. L. Nagaev (Moscow)

Summary

It has been shown with the aid of a multi-dimensional model that an adsorbed atom may capture a conductivity electron from the crystal. The «charged» form of the atomic bond with the crystal is obtained from the same hamiltonian as the «neutral» form. The energy levels of the system have been obtained. An expression has been deduced for the rate of chemisorption of atoms with the formation of a «charged» bond. The activation energy characterizing the rate of change in the number of particles in the «charged» state on chemisorption is determined by the Fermi level of the crystal, the «charged» bond energy of the atom with the crystal and the strength of the bond of electrons with frequencies of the ionic framework.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ В ТИХОМ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

II. ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ОПЫТА

Е. Н. Пицхеллаури, И. А. Семюхин и Н. И. Кобозев

Описание установки. Основными узлами установки были: реактор, смесительная система, очистительная система, источник электрического питания реактора и измерительная система.

Расчет и описание реактора подробно изложены в диссертации И. А. Семюхина [1]. Тип реактора выбран цилиндрический с коаксиальным расположением электродов. Внутренний электрод 1, выполненный из алюминия (99,7% Al), снабжен водяным охлаждением через патрубки 2 и 3 (рис. 1). Для изоляции внутреннего электрода, находившегося под высоким напряжением, охлаждающая вода пропусклась через два стеклянных змеевика. Электрическое сопротивление каждого змеевика равнялось 6 млн. ом. Таким образом, при напряжении реактора 7000 в через змеевики шел ток утечки 2,3 ма. Мощность, теряемая в змеевиках, равнялась 16,1 вт. Следовательно, при мощности реактора 500 вт потери составляли 3,2%, т. е. относительно малую долю от мощности реактора. Диэлектрический барьер реактора и приемник были изготовлены из пирексового стекла.

Крепление барьера 4 в кожухе 5 производилось при помощи фланцев. Охлаждение барьера производилось с внешней стороны проточной водой, циркулирующей в междутрубном пространстве 6. Кожух 5 изготовлен из 6-дюймовой стальной трубы, снабженной штуцерами 7 — для входа и 8 — для выхода воды. Кожух снабжен фланцами 9 и 10, на одном из которых крепится внутренний электрод реактора при помощи проходного изолятора 11. Кожух является одновременно корпусом реактора и крепится к плите 12 на болтах 13. Вход газа в реактор осуществляется через патрубок 14, выход — через трубку барьера 15. Активная высота реактора (длина реакционной зоны) 900 мм, внешний диаметр внутреннего алюминиевого электрода 34 мм, внутренний диаметр барьера 45 мм, толщина барьера 1,5 мм, объем реакционной зоны 614 см³, активная поверхность электродов 4466 см². Алюминиевый электрод подвергался пассивации, после чего имел ровный серебристо-белый цвет без каких-либо пятен.

В опытах обычно применялись электролитические водород и кислород, сжатые до давления 150 атм. Кроме того, в некоторых опытах мы использовали кислород, полученный фракционной перегонкой жидкого воздуха. Концентрация кислорода в исходной газовой смеси изменялась от 2 до 5 объемн. %. Такой состав соответствовал 33—83% от взрывной концентрации водородо-кислородной смеси (верхний предел воспламенения имеет место при содержании кислорода, равном 6,1% [2]). Для проведения опытов необходимо было разработать специальную конструкцию для быстрого смешения газов при давлении порядка 100—150 атм емкостью 50—60 л. В качестве газгольдера для водородо-кислородной смеси был использован обычный баллон для сжатых газов. В этом случае (рис. 2) нормальный баллонный вентиль был заменен на специальный вентиль, снабженный предохранительной мембраной и перфорирован-

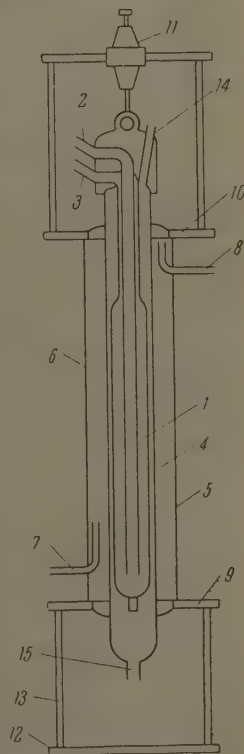


Рис. 1. Схема стеклано-алюминиевого реактора

ным патрубком, проходящим внутри баллона до его дна. Дозировка газа производилась при помощи специального устройства, состоящего из смонтированной на баллоне газгольере 1, крестовины 2, снабженной манометром и игольчатым вентилем высокого давления, запирающим трубопровод, по которому подаются дозируемые газы. Это приспособление позволяет производить достаточно плавный выпуск газа с постоянным контролем давления и одновременно обеспечивает хорошее перемешивание газов. При составлении смесей дозировка производилась по манометрам высокого давления (300 атм) и низкого (10 атм). Контроль производился по кислороду на газоанализаторе системы ВТИ через 5—10 мин. после заполнения баллона газами. Химический анализ показывал, что в этих условиях обеспечивалось практически полное смешение газов при давлении 75—80 атм.

Очистка газовой смеси осуществлялась в двенадцати поглотительных колонках 3, заполненных чистым прокаленным хлористым кальцием и КОН.

Для питания реактора электрическим током была собрана установка, состоящая из генератора звуковой частоты ЗГ-2А, служащего датчиком, и усилительного блока

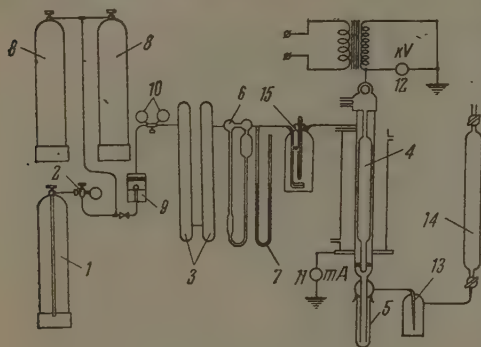


Рис. 2. Схема установки

типа ТУ-5-1, состоящего из 5 каскадов. Схема усилительного блока была соответствующим образом изменена, чтобы получить необходимое высокое напряжение на выходе. Усилитель переводился с пушпульной схемы на одноплечную, причем мощность усилительного блока падала от 5 до 3 кв.а.

Скорость проточка газовой смеси через реактор определялась при помощи ротаметра 6. Давление в реакторе измерялось ртутным U-образным манометром 7. Для измерения высокого напряжения звуковой частоты служил катодный вольтметр, включенный через делитель напряжения, а иногда — электростатический киловольтметр 12 на 15 кв. Для измерения силы тока в цепи высокого напряжения звуковой частоты

применялся миллиамперметр типа «мультицет» 11 (точность отсчета $\pm 1,5\%$ до частоты 5000 пер./сек.).

Скорость потока воды, служащей для охлаждения реактора, определялась при помощи ротаметра РС-5. Мощность реактора рассчитывалась по проточному «калориметрическому» методу, описанному ранее С. С. Васильевым и Е. Н. Ереминным [3]. Сопоставлением калориметрических измерений с электрическими находились коэффициент мощности в разряде. Отбор пробы газа на анализ производился при помощи газовой пипетки 14. Расчет материальных и энергетических показателей реакции производился по ранее приведенной схеме [1,4]. Опыты производились на установке, изображенной на рис. 2. Газ проходил в реактор через предохранительный клапан 5. Перед реактором был установлен барботер 15, позволяющий в некоторых опытах изменять влажность очищенной газовой смеси. В опытах (если не будет оговорено особо) применялась сухая газовая смесь. Вода, охлаждающая реактор, нагревалась от 3—5 до 8—11° за счет теплопередачи через стенки наружного и внутреннего электродов.

Получившиеся продукты реакции (H_2O и H_2O_2) улавливались в приемнике, охлаждаемом смесью поваренной соли со снегом или льдом.

Влияние удельной энергии. Для сравнения эффективности действия различных типов разрядов, отличающихся друг от друга по своей мощности, весьма удобным параметром является величина удельной энергии u/v в реакторе, т. е. отношение мощности разряда к скорости проточка газовой смеси через реактор [5].

В таблице приведены результаты опытов, в которых значение удельной энергии менялось от 0,58 до 5,22 ед на 1 л газовой смеси, пропущенной в час, т. е. в 10 раз. В опытах использовалась сухая газовая смесь. Давление в реакторе почти не менялось от опыта к опыту и равнялось обычно 770—780 мм рт. ст.

В исследованной области изменения u/v объемные скорости проточка газовой смеси менялись от 0,19 до 1,31 м³/час, т. е. в 7 раз, вычисленные линейные скорости — от 7,6 до 53,6 см/сек. Мощность разряда изменялась от 0,100 (опыт 103) до 1,46 квт (опыт 96). Изменение мощности разряда осуществлялось при помощи изменения частоты питающего тока. Источник электрического питания реактора обеспечивал в случае необходимости непрерывное изменение частоты тока в пределах 7,5 октав (от 50 до 8000 пер./сек.), вызывающее пропорциональное изменение силы тока при постоянном напряжении на электродах. Следует отметить, однако, что при больших мощностях в реакторе и недостаточном теплосмесе с барьера температура стенок барьера была несколько выше температуры пропускаемой воды. Так, например, при мощности разряда 1,46 квт (опыт 96) наблюдалось прилипание пузырьков воздуха к внешней по-

верхности диэлектрического барьера, что указывает на необходимость увеличения линейной скорости протока воды для обеспечения достаточного теплосъема с барьера. Полагая на основании опытных данных, что линейная скорость v_l порядка 0,1 м/сек достаточна для хорошего теплосъема с барьера, и задаваясь расходом воды на охлаждение, можно определить диаметр кожуха барьера. Так, при часовом расходе воды $Q = 0,5 \text{ м}^3/\text{час}$ и наружном диаметре барьера $d_6 = 48 \text{ мм}$ получим внутренний диаметр кожуха D из уравнения

$$D = \sqrt{\frac{4Q}{3600 \pi v_l} + d_6^2} = 65,4 \text{ мм};$$

округляя, получим $D = 65 \text{ мм}$. В использованном нами реакторе $D = 150 \text{ мм}$. Отсюда ясно, что проведение опытов на данном реакторе при мощностях более 1 кет было нецелесообразным из-за конструктивных особенностей реактора.

№ опыта	Продолжительность опыта, час.	Скорость * протока газа, $\text{м}^3/\text{час}$	u/v , см/л/час	Доля кислорода, израсходован. на образование		Полезное потребление O_2 в долях, $\gamma = \alpha/\Delta$
				H_2O_2 , α	H_2O , $\Delta - \alpha$	
82	0,24	0,38	0,22	—	—	0,26
102	1,0	1,50	0,24	—	—	0,80
88	0,18	1,41	0,40	—	—	0,19
121	3,0	0,19	0,58	0,16	0,05	0,76
122	1,6	0,47	0,62	0,13	0,06	0,69
123	1,0	0,94	0,65	0,15	0,06	0,77
107	0,85	1,31	0,74	0,24	0,07	0,77
106	1,5	1,31	0,74	0,17	0,06	0,74
101	0,81	1,31	0,81	0,19	0,07	0,73
89	1,18	0,38	1,48	0,35	0,13	0,73
96	1,5	0,75	1,94	0,39	0,30	0,56
128	2,0	0,28	2,07	0,35	0,30	0,54
129	1,37	0,38	2,37	0,34	0,32	0,52
130	1,0	0,47	2,37	0,34	0,27	0,56
127	2,0	0,19	2,52	0,34	0,37	0,48
131	2,0	0,19	2,66	0,35	0,34	0,51
103	1,5	0,28	3,56	0,40	0,38	0,51
117	3,0	0,19	5,22	0,39	0,53	0,42

* Приведенная к нормальным условиям.

Проведенные опыты показали, что при увеличении удельной энергии от 0,58 до 5,22 вт/час на 1 л пропущенной газовой смеси полезное потребление кислорода γ понижается от 0,76 до 0,42. Общее потребление кислорода Δ возрастает от 0,21 до 0,92. В стеклянном реакторе наблюдалось подобное же изменение полезного и общего потребления кислорода [4] с изменением удельной энергии. При этом в стеклянном реакторе менялась только скорость протока газовой смеси при постоянной мощности. Опыты в стеклянно-алюминиевом реакторе проводились или при различных мощностях разряда, когда скорость оставалась постоянной, или, наоборот, при постоянной мощности и различных скоростях протока газовой смеси. В обоих случаях при постоянном значении u/v в пределах ошибок опыта получались одинаковые результаты. В исследованной области изменения удельной энергии увеличение скорости протока газовой смеси при постоянной мощности оказывало на результаты влияние, подобное влиянию уменьшения мощности при постоянной скорости протока газовой смеси. Это обстоятельство лишнее раз подтверждает, что для сравнения эффективности действия разрядов более важным параметром является отношение мощности разряда к скорости протока газа, чем мощность разряда или скорость протока в отдельности.

Доля кислорода, израсходованного на образование H_2O_2 , при изменении удельной энергии проходила через максимум и достигала 0,40 при значении удельной энергии u/v , равном 3,56 вт на 1 л газовой смеси, пропущенной в час. Приведенные на рис. 3,4 кривые показывают характер изменения Δ , α и γ . Следует отметить, что в цельностеклянном реакторе (при тех же значениях удельной энергии) достигались несколько большие значения α и γ . Такое понижение полезного потребления кислорода в стеклянно-алюминиевом реакторе можно объяснить менее благоприятным влиянием алюминиевого электрода и повышенным температурным перепадом в барьере. Более полное объяснение будет приведено позднее на основе кинетического анализа.

Влияние продолжительности опыта. При проведении опытов в стеклянно-алюминиевом реакторе обнаружено, что сокращение времени опыта приводит к уменьшению значений α и γ . Так, например, из таблицы можно заметить (опыты 102 и 82), что при сокращении продолжительности опыта от 60 до 14 мин. ($u/v = 0,2$)

полезное потребление кислорода γ понижается от 0,80 до 0,26. При другом значении $u/v = 0,4-0,6$ (опыты 121, 122 и 88) величина γ понижалась от 0,7 до 0,2%, если время опыта сокращалось от 55 до 11 мин. Так же и при других значениях u/v более продолжительные опыты приводили к лучшим результатам.

Понижение величины α и γ в кратковременных опытах объясняется разложением H_2O_2 на алюминиевом электроде с дополнительной пассивацией его. Относительное

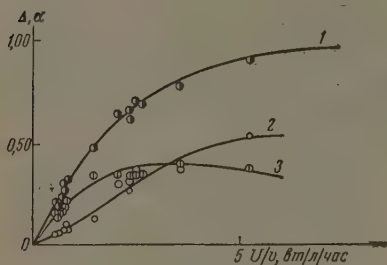


Рис. 3

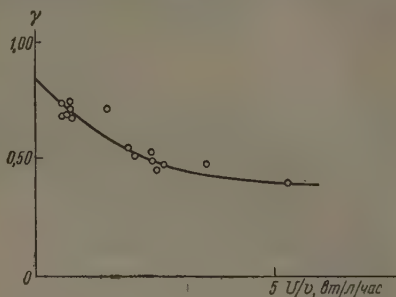


Рис. 4

Рис. 3. Влияние удельной энергии на величины: 1 — Δ ; 2 — $(\Delta - \alpha)$; 3 — α

Рис. 4. Влияние удельной энергии на полезное потребление кислорода γ

количество образующейся H_2O_2 , расходуемое на дополнительную пассивацию электрода, очевидно, будет уменьшаться с ростом общего количества образующейся H_2O_2 , а следовательно, с увеличением продолжительности опыта. Из таблицы видно, что в опытах с продолжительностью около часа и более (для данного реактора и данной мощности) продолжительность опыта почти не оказывает влияния на величины α и γ (опыты 107, 106).

Учитывая этот фактор, можно констатировать, что непрерывное или, во всяком случае, длительное ведение процесса является благоприятным фактором для повышения величин α и γ .

Выводы

1. Показано значение параметра u/v при сравнении результатов опытов, проведенных в различных реакторах.
2. При уменьшении удельной энергии u/v от 5,22 до 0,24 $вт/л/час$ полезное потребление кислорода увеличивается от 0,42 до 0,80.
3. В стеклянно-металлическом реакторе выгодно проводить непрерывный процесс, позволяющий повысить полезное потребление кислорода.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
21.II.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Семиохин, Канд. дис., МГУ, 1952, стр. 91.
2. Г. Льюис и Б. Эльбс, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. иностр. лит., 1948, 432.
3. С. С. Васильев и Е. Н. Еремин, Уч. зап. МГУ, 86, кн. 2, 68, 1946.
4. Н. И. Кобозев, И. А. Семиохин, В. Г. Синдюков, Ж. физ. химии, 34, 773, 1960.
5. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 7, 620, 1936.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТИОНИТА КУ-2 МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ



Н. А. Словохотова, В. А. Никашина и М. М. Сенявин

Несмотря на значительное число работ по изучению и сравнительной характеристике различных образцов ионообменных смол, наши знания о них как о химических реагентах ограничиваются главным образом сведениями об исходных для синтеза продуктах, данными об общем количестве способных к обмену групп и качественными данными о степени основности этих групп по результатам потенциометрического титрования, емкости, набухаемости [1,2]. В ряде случаев, в частности, при изучении радиационно-химических процессов, необходимо, кроме того, знание строения ионита, расположения его функциональных групп, их взаимного влияния и т. п. [3]. Химические методы исследования в данном случае оказываются недостаточными. Поэтому было проведено изучение КУ-2 методом инфракрасной спектроскопии в сочетании с элементарным анализом.

Для снятия инфракрасных спектров ионообменных смол предварительно была разработана специальная методика, по которой приготовлены таблетки прессованием высушенного при 100° тонкоизмельченного катионита с бромистым калием под давлением 20 Т/см^2 . Снятие спектров производили на инфракрасном двухлучевом спектрофотометре Н-800.

В инфракрасном спектре катионита КУ-2 (рис. 1) полосы поглощения в области $1000\text{—}1100$ и $1140\text{—}1260 \text{ см}^{-1}$ являются характерными для сульфогрупп [4]; одновременно присутствие двух указанных полос поглощения соизмеримой интенсивности свидетельствует о том, что в бензольном кольце катионита сульфогруппы находятся в двух более или менее равноценных положениях. Таковыми могут являться только *орто*- и *пара*-положения. Известно, что соотношение *орто*/*пара* при сульфировании толуола равно приблизительно $1/2$ [5]. В соответствии с интенсивностью полос поглощения сульфогруппы в инфракрасном спектре катионита КУ-2 полоса поглощения $1000\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к сульфогруппе в *орто*-положении, а полоса поглощения $1140\text{—}1260 \text{ см}^{-1}$ — к сульфогруппе в *пара*-положении. Таким образом, местоположение сульфогруппы в бензольном кольце катионита можно считать экспериментально установленным.

Состав катионита КУ-2 по данным элементарного анализа

Элемент	Экспериментальные данные		Расчетные данные	
	данные анализа, %	отношение содержания элементов к содержанию серы	...—CH—CH ₂ ... 	...—CH—CH ₂ ... 
С	49,87	8,8	8	8
Н	5,00	10,6	8	10
О	30,10	4,0	3	4
С	15,03	1	1	1

Кроме указанных выше интенсивных полос поглощения, в спектре катионита наблюдаются также интенсивные полосы в области 3500 см^{-1} , а также 1680 см^{-1} . Полоса 3500 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям ОН в группе SO_3H , а полоса в области 1680 см^{-1} — к деформационным колебаниям этой группы. Экспериментально показано, что интенсивность этих полос в значительной степени зависит от влажности образцов. Следовательно, поглощение в этих спектральных областях относится не только к колебаниям ОН в SO_3H -группе, но и к колебаниям ОН в молекулах воды, присутствие которой обусловлено, по-видимому, гидратацией сульфогруппы. Значительная ширина полосы 3500 см^{-1} свидетельствует о том, что взаимодействие сульфогруппы с гидратирующими ее молекулами воды осуществляется посредством водородных связей.

Наличие молекулы воды, химически связанной с сульфогруппой, подтверждается также данными элементарного анализа [6], проведенного по нашей просьбе в Инсти-

туте органической химии АН СССР. Как видно из таблицы, состав элементарной ячейки катионита КУ-2, полученный на основе элементарного анализа, отличается от теоретически предполагаемого: во всех образцах катионита на один атом серы приходится не

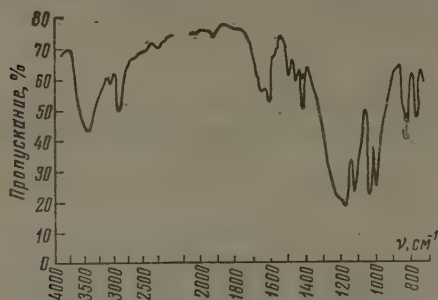


Рис. 1

Рис. 1. Инфракрасный спектр катионита КУ-2

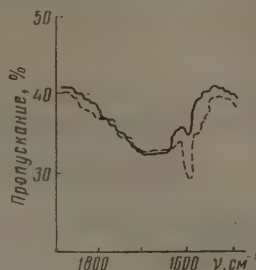
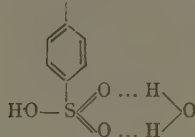
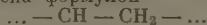


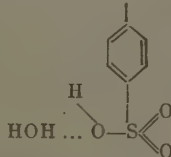
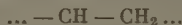
Рис. 2

Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов катионита КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола: сплошная — 2% ДВБ, пунктирная — 24% ДВБ

три, как можно было предполагать, а четыре атома кислорода, при этом общее число атомов водорода приблизительно на два атома более предполагаемого. В соответствии с полученными данными, элементарная ячейка катионита КУ-2, очевидно, может быть изображена формулой



или



Полосы поглощения инфракрасного спектра катионита КУ-2 в областях 1605, 1510, 1470, 1420 см^{-1} отвечают колебаниям фенильных колец. Как видно из рис. 2, в спектрах катионита КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола (ДВБ) наблюдается изменение интенсивности полосы поглощения 1605 см^{-1} — интенсивность возрастает с увеличением штиности образца. Очевидно, полоса 1605 см^{-1} может быть использована для оценки степени штиности катионита и разработки прямого метода расчета содержания дивинилбензола в образце.

Выводы

1. Установлено, что в бензольном кольце катионита КУ-2 сульфогруппы находятся как в *пара*-, так и в *орто*-положении по отношению к метиленовому мостику.
2. Показано, что сульфогруппы в катионите КУ-2 гидратированы, причем взаимодействие одной молекулы воды осуществляется посредством водородной связи.
3. Интенсивность полосы 1605 см^{-1} определяется содержанием дивинилбензола в катионите КУ-2, следовательно, метод инфракрасной спектроскопии может быть использован для прямой оценки степени штиности катионита.

Академия наук СССР

Институт геохимии и аналитической химии

Поступило

23.II.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионнообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960, стр. 49, 84.
2. Е. Б. Тростянская, Сб. «Ионный обмен и его применение», Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 11.
3. В. А. Никашина, Н. А. Словохотова, М. М. Сенявин, Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., 10—14 октября 1960г.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. иностр. лит., М., 1957, стр. 423.
5. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органич. химии. Изд. МГУ, 1956, стр. 342.
6. М. О. Коршун, Е. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, 1949.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ТЕОРИИ ДИФфуЗИИ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
(УЧЕТ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ)

В. А. Кирьянов

В настоящей работе обсуждается вопрос об учете взаимодействия ионов при описании процессов диффузии в растворах сильных электролитов в условиях, когда нельзя пренебречь межмолекулярным взаимодействием.

Учет межмолекулярного взаимодействия в дебаевской области концентраций рассматривался в ряде работ [1—3].

Ниже тот же вопрос обсуждается непосредственно на основе общих статистических положений, не требующих введения каких-либо дополнительных гипотез.

Вследствие сложности реальной физической картины взаимодействия ионов в растворах представляется целесообразным ограничиться сначала рассмотрением несколько схематизированной модели раствора, учитывая лишь кулоновскую составляющую бинарного взаимодействия и потенциал короткодействующих сил в наиболее простой форме. Учет же других эффектов (гидратации) целесообразно произвести при дальнейшем обобщении теории.

Найдем общий поток G вещества:

$$G = G^+ + G^-, \quad (1)$$

где G^+ и G^- — плотности диффузионного тока соответственно катионов и анионов, которые согласно второму принципу термодинамики должны удовлетворять условию

$$G^+ = G^-, \quad (2)$$

выражающему отсутствие суммарного тока через произвольную плоскость, перпендикулярную к направлению движения ионов в данной точке.

При учете осмотических сил и электростатического взаимодействия ионов выражения для плотностей диффузионного тока G^+ и G^- могут быть записаны, очевидно, в следующем виде:

$$G^+ = -D^+ \nabla c^+ + c^+ e B^+ E_d - c^+ e B^+ \frac{d\psi^+}{dc} \nabla c, \quad (3)$$

$$G^- = -D^- \nabla c^- - c^- e B^- E_d + c^- e B^- \frac{d\psi^-}{dc} \nabla c,$$

где $c^+ = c^- = c$ — концентрации, e — абсолютная величина заряда аниона и катиона, ψ^+ и ψ^- — потенциалы ионных атмосфер в центре катиона и аниона, D — коэффициент диффузии, связанный с подвижностью B ионов соотношением Эйнштейна:

$$D = kTB \quad (4)$$

и E_d — диффузионное электрическое поле.

Чтобы учесть эффект ассоциации ионов без введения каких-либо специальных гипотез равновесия, воспользуемся методом аппроксимации коррелятивных функций, аналогичным предложенному в работе [4]. Нетрудно тогда показать, что выражение для части свободной энергии системы ΔF , обусловленной межмолекулярным взаимодействием, имеет вид

$$\Delta F = \frac{2\pi}{\epsilon V} \sum_{\substack{(1 \leq a \leq 2) \\ (1 \leq b \leq 2)}} N_a N_b e_a e_b \int_{r_a}^{\infty} \int_0^1 \left[\exp \left\{ -\frac{\tau e_a e_b}{\epsilon k T r} e^{-(r/r_d)/\tau} \right\} - 1 \right] r dr d\tau, \quad (5)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя, e_a — заряд иона данного сорта (с учетом знака; $a = 1$ — катион, $a = 2$ — анион), N_a — полное число частиц сорта a , r_0 — средний радиус ионов и r_d — дебаевская характеристическая длина, зависящая от температуры и концентрации раствора,

$$r_d^2 = \epsilon kT \left(4\pi \sum_{(1 \leq a \leq 2)} \frac{N_a}{V} e_a^2 \right)^{-1}. \quad (6)$$

Для вычисления ψ^+ и ψ^- интерпретируем результат (5) для ΔF как результат, полученный «процессом заряжения»,

$$\Delta F = \int_0^1 \sum_{(a)} N_a \psi_a(\lambda) e_a d\lambda. \quad (7)$$

Переходя в (5) от интегрирования по τ к интегрированию по переменной $\lambda = \sqrt{\tau}$ и сопоставляя результат с (7), получим при $\lambda = 1$:

$$\psi_a = \frac{4\pi}{\varepsilon V} \sum_{(b)} N_b e_b \int_{r_0}^{\infty} \left[\exp \left\{ -\frac{e_a e_b}{\varepsilon k T r} e^{-r/r_d} \right\} - 1 \right] r dr. \quad (8)$$

В том частном случае, когда ионные радиусы достаточно велики, путем разложения внешней экспоненты в ряд получим

$$\psi_a = -\frac{4\pi e_a}{\varepsilon^2 k T V} \left(\sum_{(b)} N_b e_b^2 \right) \int_{r_0}^{\infty} \exp(-r/r_d) dr = -\frac{e_a}{\varepsilon r_d} + O\left(\frac{r_0}{r_d}\right), \quad (9)$$

что в точности совпадает с результатом Дебая для потенциала ионной атмосферы в центре иона. В этих же условиях ΔF по (5) переходит в дебаевское выражение

$$\Delta F_D = -\frac{NkT}{12\pi} \cdot \frac{v}{r_d^3} + \dots \quad (10)$$

В [4] было показано, что в общем случае выражение (5) для ΔF содержит также результат Бьеррума [5], учитывающий эффект ионных пар.

Чтобы оценить результат для ψ_a в общем случае, введем некоторую величину

$$q = \max_{(a, b)} \left| \frac{e_a e_b}{\varepsilon k T} \right| \quad (11)$$

и рассмотрим $z - z$ — валентный электролит ($e = e_0|z|$, e_0 — заряд электрона). Выражение (8) для ψ_a в целях удобства дальнейших выкладок представим в виде

$$\begin{aligned} \psi^+ = & \frac{4\pi}{\varepsilon V} N^+ e \int_{r_0}^q \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon k T r} e^{-r/r_d}\right) r dr - \frac{4\pi}{\varepsilon V} N^- e \int_{r_0}^q \exp\left(-\frac{e^2}{\varepsilon k T r} e^{-r/r_d}\right) r dr + \\ & + \frac{4\pi}{\varepsilon V} N^+ e \int_q^{\infty} \left[\exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon k T r} e^{-r/r_d}\right) - 1 \right] r dr - \frac{4\pi}{\varepsilon V} N^- e \int_q^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{e^2}{\varepsilon k T r} e^{-r/r_d}\right) - 1 \right] r dr \end{aligned} \quad (12)$$

(очевидно, ψ^+ в данном случае лишь знаком отличается от ψ^- ; $\psi^+ = -\psi^- = \psi$).

Легко видеть прежде всего, что второй член по абсолютной величине значительно меньше первого, и поэтому его можно опустить. В третьем и четвертом слагаемых подынтегральные экспоненты можно разложить в ряд, ограничиваясь лишь первыми не исчезающими членами разложения.

Приближенное же вычисление первого члена дает

$$\left(1 - \frac{e^2}{\varepsilon k T r_d}\right) \int_{r_0}^q \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon k T r}\right) r dr;$$

таким образом, получаем:

$$\psi^+ = \frac{e}{\varepsilon e_d} \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{v}{4\pi r_d^3}\right) \right] + O\left(\left[\frac{v}{r_d^3}\right]^2, \frac{q}{r_d}\right), \quad (13)$$

где $v = V/N$ — удельный объем, а α — безразмерная величина, определяемая соотношением

$$\alpha = \frac{2\pi}{v} r_d \int_{r_0}^q \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon k T r}\right) r dr. \quad (14)$$

Подставляя найденные значения $\psi^+ = \psi$, $\psi^- = -\psi$ и принимая во внимание условие (2), получим следующее выражение для общего потока G :

$$G = -D_0 \left(1 + \frac{ec}{kT} \frac{d\psi}{dc}\right) \nabla c, \quad (15)$$

откуда коэффициент диффузии

$$D = D_0 \left(1 + \frac{ec}{kT} \frac{d\psi}{dc} \right), \quad (16)$$

$$D_0 = 4kT \frac{B^+ B^-}{B^+ + B^-}. \quad (17)$$

Если подставить вместо ψ выражение для этой величины из формулы (9), то приходим к известному результату для D :

$$D = D_0 (1 - A \sqrt{\gamma}), \quad (18)$$

где γ — молярная концентрация, а A — постоянная, определяемая выражением

$$A = \frac{e^2}{2ekT} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{ekT \cdot 1000}}. \quad (19)$$

Используя же результат (13), для ψ получим

$$D = D_0 \left\{ 1 - A \sqrt{\gamma} + \frac{4\pi N e^3}{1000\epsilon (kT)^2} \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left[\gamma \left(1 - \frac{1000}{8\pi N} \left(\frac{8\pi e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \gamma^{1/2} \right) \int_{r_0}^q \exp \left(\frac{e^2}{\epsilon kT r} \right) r dr \right] \right\}. \quad (20)$$

Этой формулой определяется коэффициент диффузии лишь при учете членов порядка v/r_d^3 включительно.

Полученный выше результат зависит от интерпретации величин q и r_0 . Если q и r_0 не зависят от концентрации, то формула (20) значительно упрощается с точностью до членов порядка v/r_d^3

$$D = D_0 \{ 1 - A \sqrt{\gamma} + \bar{B} \gamma \}, \quad (21)$$

где A по-прежнему определяется выражением (19), а коэффициент при линейном члене равен

$$\bar{B} = \frac{4\pi N e^3}{1000\epsilon (kT)^2} \int_{r_0}^q \exp \left(\frac{e^2}{\epsilon kT r} \right) r dr.$$

Появление линейного члена, как показано выше, является следствием учета эффекта ионных пар. Наличие членов такого типа вообще характерно для ряда других проблем теории сильных электролитов при учете «близких столкновений» (коэффициенты активностей и др.) при условии малости последнего эффекта (учет последующих степеней $\gamma^{1/2}$ в выражении для D).

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступило
30.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Zuber u. R. Sitte, Z. Phys., 79, 306, 1932.
2. R. Sitte, ebenda, 320.
3. Onsager a. Fuoss, J. Phys. Chem., 36, 2689, 1932.
4. В. В. Толмачев и С. В. Тябликов, Докл. АН СССР, 119, 1958.
5. N. Bjerrum, Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd., 7, № 9, 1926.

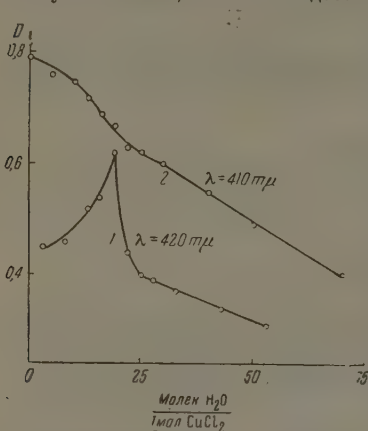
О ПОГЛОЩЕНИИ СПИРТО-ВОДНОГО СОЛЬВАТА ИОНА Cu^{2+}

И. С. Пожинов

В работах [1,2] было показано, что в спирто-водных растворах CuCl_2 образуются смешанные спирто-водные сольваты ионов Cu^{2+} . Там же был предложен метод определения координационных чисел ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Nd^{3+} по спектрам поглощения.

По этому методу экспериментально необходимо измерить оптические плотности чисто спиртового раствора изучаемой соли и того же раствора с малыми добавками воды. При этом во всех случаях оптическая плотность спирто-водных растворов была меньше оптической плотности чисто спиртового раствора.

Однако, как показали исследования растворов хлорной меди в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при очень малых добавках воды (от 5 до 30—40 молекул воды на 1 молекулу CuCl_2), оптическая плотность с увеличением добавок воды сначала возрастает, достигает максимума и затем уменьшается, т. е. малые добавки воды увеличивают поглощение света растворов.



Зависимость поглощения CuCl_2 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) и в CH_3OH (2) от добавок H_2O ($\text{C}_{\text{CuCl}_2} = 0,0505$ моль/л)

мама поглощения (рисунок). Причина такого изменения спектров поглощения указанных выше растворов, по нашему мнению, заключается в следующем.

Как следует из работы [5], в растворах хлорной меди в воде, этиловом спирте и метиловом спирте при малых концентрациях CuCl_2 молекулы растворителя располагаются вокруг иона Cu^{2+} таким образом, что конфигурация сольвата имеет вид тетрагональной бипирамиды. С увеличением концентрации CuCl_2 в растворе конфигурация сольвата в этиловом спирте остается неизменной, в то время как в воде и метиловом спирте симметрия поля сольвата меняется, причем это изменение одинаково как в воде, так и в CH_3OH .

Возможной причиной изменения конфигурации сольвата, по мнению авторов, является образование в концентрированных растворах CuCl_2 в воде или метиловом спирте более сложных и менее симметричных сольватов, в состав которых, кроме молекул растворителя, входят ионы хлора. В этом случае следует ожидать заметного возрастания сил осцилляторов в концентрированных растворах.

В нашем случае при добавлении в раствор хлорной меди в этиловом спирте небольшого числа молекул воды первоначально одна из них внедряется в сольватную оболочку иона Cu^{2+} [1], образуя смешанную спирто-водную оболочку. При этом конфигурация сольвата становится менее симметричной, что ведет к возрастанию сил

* Для обоих кривых концентрация CuCl_2 в растворах оставалась постоянной и составляла 0,0505 моль/л.

осцилляторов и, следовательно, к возрастанию поглощения таким смешанным сольватом. При дальнейшем увеличении добавок воды происходит замещение второй, третьей и т. д. молекул спирта молекулами воды, что сопровождается дальнейшим увеличением поглощения. Наконец, когда большинство молекул спирта будет замещено водой, сольват по своей симметрии будет более близким к конфигурации чисто водного сольвата, чем по отношению к чисто спиртовому сольвату, и дальнейшее вытеснение молекул спирта водой будет сопровождаться уже уменьшением поглощения (рисунок). Кроме того, поглощение будет уменьшаться и за счет части водных сольватов, имеющих полосу поглощения в другой области спектра.

В растворах CuCl_2 в CH_3OH с теми же добавками воды не наблюдается увеличения поглощения, поскольку конфигурация сольвата Cu^{2+} в воде и CH_3OH одинакова [5]. Поэтому при добавлении воды в раствор последние, заменяя молекулы CH_3OH , почти не меняют симметрию смешанного сольвата. Поглощение же будет уменьшаться за счет постепенного образования чисто водных сольватов.

Обращает на себя внимание положение максимума поглощения в спирто-водных растворах CuCl_2 , который совпадает (в пределах ошибок опыта) с суммой координационных чисел иона Cu^{2+} и двух ионов Cl^- ($2 \times 8 = 16$) [6].

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
1.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Поминов, Ж. физ. хим., **31**, 1926, 1957.
2. К. П. Мищенко и И. С. Поминов, Ж. физ. хим., **31**, 2026, 1957.
3. И. С. Поминов, Уч. зап. Казанского гос. университета, **116**, **112**, 1956.
4. И. С. Поминов, Ж. физ. хим., **31**, 2184, 1957.
5. Э. Е. Вайнштейн, и И. И. Антипова - Каратаева, Ж. неорг. хим., **783**, **793**, 1959.
6. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Ж. физ. хим., **27**, **26**, 1953.

О ФЛУКТУАЦИЯХ ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ БЛУЖДАЮЩЕЙ ЧАСТИЦЫ В ОПРЕДЕЛЕННОЙ ОБЛАСТИ

Н. Н. Туницкий

Для ряда вопросов представляют интерес флуктуации времени нахождения системы, параметры которой меняются случайным образом, в определенном состоянии. Простейшим примером является задача о флуктуациях времени нахождения блуждающей частицы в определенной части пространства. Этими флуктуациями определяется, в частности, в определенных условиях процесс хроматографического разделения веществ. Рассмотрим частицу, блуждающую в области, ограниченной двумя параллельными отражающими стенками, расположенными при $x=L_1$ и $x=-L_2$. Положение частицы будем характеризовать только одной координатой x . нас интересует вероятность того, что за время t частица пробыла в области OL_1 время τ_1 . Ниже найдем $(\Delta\tau)^2$ как функцию времени наблюдения t . Для решения задачи примем, что, когда частица находится в области OL_1 , она движется в положительном направлении оси y со скоростью v_1 , а когда находится в области $-L_2O$, — движется со скоростью v_2 . Это дополнительное фиктивное движение не оказывает влияния на блуждание вдоль оси x . Увидим далее, что величины v_1 и v_2 не войдут в окончательное выражение для $(\Delta\tau)^2$. Так как $y = v_1\tau_1 - v_2\tau_2$, где τ_1 — время нахождения в области OL_1 , $\tau_2 = t - \tau_1$ — время нахождения в области $-L_2O$ и $\Delta\tau_1 = -\Delta\tau_2$.

$$y = v_1\bar{\tau}_1 - v_2\bar{\tau}_2 + v_1\Delta\tau_1 + v_2\Delta\tau_1,$$

где

$$\bar{\tau}_1 = t \frac{L_1}{L_1 + L_2} \quad \text{и} \quad \bar{\tau}_2 = t \frac{L_2}{L_1 + L_2}.$$

Если v_1 и v_2 выбрать таким образом, что $v_1L_1 = v_2L_2$, то первые два члена обратятся в 0, получим:

$$(\Delta\tau)^2 = \left(\frac{L_1L_2}{v_1L_1(L_1 + L_2)} \right)^2 \bar{y}^2. \quad (1)$$

Вероятность W найти частицу в точке x , y в момент времени t определяется уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + B \frac{\partial W}{\partial y}; \quad B = -v_1 \quad \text{при } x > 0, \\ B = v_2 \quad \text{при } x < 0 \quad (2)$$

при добавочных условиях

$$\frac{\partial W}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x = -L_2 \text{ и } x = +L_1, \quad (3)$$

 D — коэффициент диффузии.

Функция W и ее производная должны быть непрерывными при $x = 0$. Если при $t = 0$ все положения частицы между отражающими стенками равновероятны, в качестве начального условия следует взять:

$$W = \frac{1}{L_1 + L_2} \delta(y) \quad \text{при } t = 0. \quad (4)$$

Для вычисления моментов введем функции $f_i = \int y^i W dy$, $i = 0, 1, 2, \dots$. Так как при достаточно больших значениях y $W = 0$, будем иметь

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} - B f_{i-1}, \\ \frac{\partial f_i}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x = -L_2 \text{ и } x = +L_1 \quad (5)$$

$$\text{при } t = 0: f_0 = \frac{1}{L_1 + L_2} \text{ и } f_i = 0 \text{ для } i \geq 1;$$

—1 следует здесь положить равным 0; f_i вместе с их производными должны быть при $t = 0$ непрерывны. Легко видеть, что f_0 сохраняет первоначальное значение все время. Для f_1 получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{v_1}{D(L_1 + L_2)} \left(L_1 x - \frac{x^2}{2} \right) + \Phi(x, t) \text{ при } x > 0, \\ f_2 &= \frac{v_2}{D(L_1 + L_2)} \left(L_2 x + \frac{x^2}{2} \right) + \Phi(x, t) \text{ при } x < 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где Φ — решение уравнения $\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$ с начальными условиями, определяемыми из требования: при $t = 0$: $f_1 = 0$ при всех значениях x и $\partial \Phi / \partial x = 0$ на концах рассматриваемого интервала. При $t \gg (L_1 + L_2)^2 / D$: Φ стремится к 0. Для вычисления среднего квадрата флуктуации времени нахождения частицы в заданной области $(\Delta \tau)^2$ находим:

$$\frac{d\bar{y}^2}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{-L_2}^{L_1} f_2 dx = v_1 \int_0^{L_1} f_1 dx - v_2 \int_{-L_2}^0 f_1 dx = \frac{2}{3} \frac{v_1^2 L_1^2}{D} t \quad (7)$$

и далее:

$$(\Delta \tau)^2 = \frac{2}{3} \left(\frac{L_1 L_2}{L_1 + L_2} \right)^2 \frac{t}{D}. \quad (8)$$

Видим, что средний квадрат флуктуации времени нахождения частицы в данной области растет пропорционально первой степени t , зависит от соотношения L_1 и L_2 и имеет максимум при $L_1 = L_2$. Если L_1 мало по сравнению с L_2 , имеем

$$(\Delta \tau)^2 \cong \frac{2}{3} L_1^2 \frac{t}{D} = \frac{2}{3} \frac{L_1 L_2}{D} \bar{\tau}_1. \quad (9)$$

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
18.XII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Туницкий и И. М. Шендерович, Докл. АН СССР, 31, 649 1951.

К ВЫЧИСЛЕНИЮ ПОПРАВКИ НА ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Е. А. Пшеничников

Вопрос о роли туннельного эффекта в химической кинетике рассматривался в ряде работ (см., например, [1—3]). Поправка на туннельный эффект может быть представлена в виде отношения квантовой и классической констант скоростей химической реакции [2]:

$$q = \frac{k_{\text{кв}}}{k_{\text{кл}}} = \frac{\int G(E) \exp \{-E/\theta\} dE}{\int_U \exp \{-E/\theta\} dE}, \quad (1)$$

Здесь U — энергия активации (высота потенциального барьера), E — энергия, θ — температура ($\theta \equiv kT$).

Для параболического барьера коэффициент пропускания $G(E)$ имеет вид [4]:

$$G(E) = \{\exp [(U - E)/\tau] + 1\}^{-1},$$

где $\tau = (\hbar/\pi a) \sqrt{U/2m}$, a — полуширина барьера, m — приведенная масса. В этом случае для эндотермического направления реакции с теплотой реакции Q ($Q < U$) имеем:

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{\theta} \exp \left\{ \frac{U}{\theta} \right\} \int_Q^\infty \exp \left\{ -\frac{E}{\theta} \right\} \left\{ \exp \left[\frac{U - E}{\tau} \right] + 1 \right\}^{-1} dE \equiv \\ &\equiv \frac{1}{\theta} \exp \left\{ U \left[\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\tau} \right] \right\} \int_Q^\infty \exp \left\{ E \left[\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\theta} \right] \right\} \left\{ \exp \left[\frac{E - U}{\tau} \right] + 1 \right\}^{-1} dE. \end{aligned} \quad (2)$$

Проинтегрировав один раз по частям и сделав замену переменных: $\exp \{(U - U)/\tau\} = \eta$, получаем:

$$q = \frac{\tau/\theta}{1 - \tau/\theta} \left\{ \int_{\exp \{(Q - U)/\tau\}}^\infty d\eta \eta^{1 - \tau/\theta} (\eta + 1)^{-2} - \frac{\exp \{(U - Q)/\tau\}}{\exp \{(Q - U)/\tau\} + 1} \right\}. \quad (3)$$

Интеграл в правой части (3) можно представить в виде

$$J = J_1 - J_2 = \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{1 - \tau/\theta}}{(\eta + 1)^2} - \int_0^{\exp \{(Q - U)/\tau\}} d\eta \frac{\eta^{1 - \tau/\theta}}{(\eta + 1)^2}. \quad (4)$$

При $0 < \tau/\theta < 2$ (см., например, [5])

$$J_1 = \int_0^\infty d\eta \eta^{1 - \tau/\theta} (\eta + 1)^{-2} = \pi (1 - \tau/\theta) / \sin[\pi (1 - \tau/\theta)].$$

Оценим J_2 :

$$\begin{aligned} J_2 &= \int_0^{\exp \{(Q - U)/\tau\}} d\eta \eta^{(1 - \tau/\theta)} \left(1 - 2\eta + \frac{2 \cdot 3}{2!} \eta^2 - \dots \right) = \\ &= \eta^{(2 - \tau/\theta)} / (2 - \tau/\theta) - 2\eta^{(3 - \tau/\theta)} / (3 - \tau/\theta) + \dots \end{aligned}$$

При рассмотрении проблем химической кинетики обычно принимают $(U/\tau) \sim 10 - 50$, и Q ($Q < U$) такое, что $\exp[(Q - U)/\tau] \ll 1$; поэтому J_2 (первый член разложения) следует учитывать только при $\tau/\theta \geq 2$. Таким образом, получаем следующее аналитическое выражение для $q = q(\theta)$, справедливое при температурах, удовлетворяющих условию $0 < \tau/\theta < 2$:

$$q = \frac{\tau/\theta}{1 - \tau/\theta} \left\{ \frac{\pi(1 - \tau/\theta)}{\sin[\pi(1 - \tau/\theta)]} - \frac{\exp\left[-\frac{U - Q}{\tau}(1 - \tau/\theta)\right]}{\exp[(Q - U)/\tau] + 1} \right\}. \quad (5)$$

В частном случае термонеutralной реакции, т. е. при $Q = 0$, имеем:

$$q = \frac{\tau/\theta}{1 - \tau/\theta} \left\{ \frac{\pi(1 - \tau/\theta)}{\sin[\pi(1 - \tau/\theta)]} - \frac{\exp\left[-\frac{U}{\tau}(1 - \tau/\theta)\right]}{\exp[-U/\tau] + 1} \right\}. \quad (6)$$

Из (6) можно сразу получить выражения, выведенные Баллом [2] для частных случаев $\tau/\theta < 1$ и $\tau/\theta > 1$. Так, при $\tau/\theta < 1$ (при условии $U/\tau(1 - \tau/\theta) \gg 1$) получаем

$$q \approx (\pi \tau/\theta) / \sin(\pi \tau/\theta),$$

при $\tau/\theta > 1$ (при условии $U/\tau(\tau/\theta - 1) \gg 1$) находим

$$q \approx [(\tau/\theta)/(\tau/\theta - 1)] \exp[U/\tau(\tau/\theta - 1)]$$

(случай с $Q \neq 0$ в работе [2] не рассматривался). Из формул (5) и (6) следует, что $q \approx 2$ при $\tau/\theta \approx 2/3$. Переходя к пределу $\tau/\theta \rightarrow 1$, находим соответственно $q \rightarrow [(U - Q)/\tau] \gg 1$ и $q \rightarrow (U/\tau) \gg 1$. Таким образом, при температурах $\tau/\theta \geq 1$ тупельный эффект играет заметную роль.

Оценим характеристическую температуру T^* из соотношения

$$\theta^* \equiv kT^* = \tau \equiv (\hbar/\pi a) \sqrt{U/2m}.$$

При $U = 1 \cdot 10^{-12}$ эрг, $a = 0,5 \cdot 10^{-8}$ см и $m = m_H$ (m_H — масса протона), $T^* \approx 240^\circ$ К. Таким образом, при выбранных значениях параметров пренебрежение интегралом J_2 в формулах (5) и (6) справедливо в области температур $126^\circ \text{ К} < T < \infty$. При $U = 0,5 \cdot 10^{-12}$ эрг характеристическая температура $T^* \approx 170^\circ$ К и область применимости (5) и (6): $85^\circ \text{ К} < T < \infty$.

Полученные формулы (5) и (6) могут представлять интерес в кинетике химических реакций при достаточно низких температурах (практически в конденсированных фазах), в частности, при изучении зависимости константы скорости от изотопического эффекта в реакциях обмена $A + B + C = A + B + C$. Наибольшим изотопический эффект естественно будет в том случае, если В — атом водорода или его изотопы.

Благодарю проф. И. Д. Соколова за дискуссии и постоянный интерес к работе.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступило
22.II.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гольдманский, Докл. АН СССР, 124, 1261, 1959.
2. R. P. Bell, Trans. Faraday Soc., 55, 1, 1959.
3. St. G. Christov, Z. Phys. Chem., 214, 40, 1960.
4. K. W. Ford, D. L. Hill, M. Wakano, J. A. Wheeler, Ann. Phys., 7, 239, 1959.
5. И. М. Рыжик, И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Гостехиздат, М.—Л., 1951.

О ПРЕДПЕРЕХОДНЫХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

В. К. Семенченко

В 1937 г. П. Г. Стрелков и В. Ф. Гачковский [1] заметили, что при подходе к точке плавления наблюдается возрастание коэффициента теплового расширения. Вскоре Убеллоде [2] обнаружил возрастание теплоемкости. Я. И. Френкель [3] предложил объяснение этого явления, рассматривая каждую фазу содержащей флуктуационные зародыши соседней фазы (гетерофазные флуктуации). Число этих зародышей резко возрастает при приближении к точке плавления, что и сказывается на изменении свойств вещества. Те же явления наблюдались Г. М. Бартевым [4] и К. Г. Хомяковым, В. А. Холлер и С. А. Жванко [5]. Г. М. Бартев дал несколько иное толкование своим результатам, введя представления о «квантах плавления» — наименьших комплексных молекул, возникающих при плавлении. В 1954 г. П. Г. Стрелков совместно с В. Н. Кострюковым [6] повторил опыты по предплавлению, изучив теплоемкость ртути вблизи точки плавления, тщательно очищая ее и вводя примеси цинка и таллия. Чистая ртуть не дала никаких явлений предплавления, ясно выраженных при загрязнении ее цинком и таллием. Несмотря на убедительность данных [6], мнение о реальности явлений предплавления еще не оставлено, поэтому обсуждение этого вопроса представляет интерес.

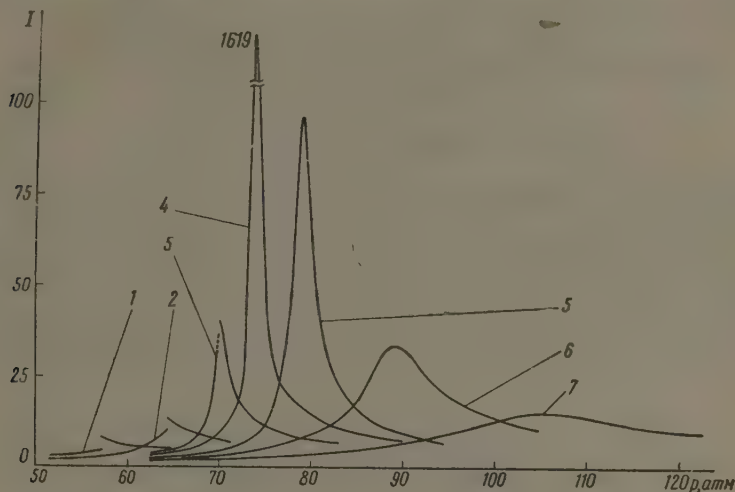
Мы уже указывали, что «при малом развитии флуктуаций и наличии второй фазы фазовый переход происходит за счет энергии, получаемой извне, а при большом развитии флуктуаций он может произойти за счет энергии самой системы» [7]. Последний случай и соответствует предплавлению. Самая возможность предпереходных явлений определяется соотношением между энергией флуктуаций и работой или теплотой перехода. Покажем, что вдали от критической точки энергия флуктуаций ΔE настолько мала в сравнении с теплотой перехода, что может перевести в другую фазу только ничтожное количество вещества; для выяснения вопроса достаточно определить порядок отношения энергии флуктуаций к энергии фазового перехода. Возьмем наиболее неблагоприятные для нашей точки зрения данные, положив, что теплота перехода равна $1 \text{ ккал/г-атом} = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ эрг/г-атом}$, а теплоемкость $6 \text{ ккал/г-атом} = 6 \cdot 4,2 \cdot 10^7 \text{ эрг/атом} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ эрг/г-атом}$. Статистическая механика дает следующую связь между средней энергией флуктуаций и теплоемкостью:

$$\Delta E_p = \sqrt{(E - \bar{E})^2} = \sqrt{kT^2 C_p};$$

отсюда отношение между флуктуационной энергией и энергией перехода $g\text{-атома}$ равно $10^{-6}/4 \cdot 10^{10} \approx 2 \cdot 10^{-16}$. Можем взять это число как верхний предел отношения числа атомов, входящих в состав флуктуационных областей жидкого состояния, к числу атомов, входящих в состав флуктуационных областей кристаллического состояния. Даже если теплоемкость кристалла вблизи точки плавления возрастет в 100 раз, чего никто из сторонников явления предплавления не обнаруживал экспериментально, это отношение будет иметь порядок 10^{-14} , что также говорит не в пользу гипотезы о предплавлении. Эти простые рассуждения показывают, что, как наблюдали П. Г. Стрелков с сотрудниками, явления предплавления вызываются наличием примесей, приводящих к росту флуктуаций концентрации их вблизи точки плавления, следствием чего является и рост энергетических флуктуаций.

Однако эти выводы вовсе не опровергают возможности существования предпереходных явлений вообще. При приближении к критической точке теплота перехода стремится к нулю, а теплоемкость при постоянных обобщенных силах — к бесконечности. Поэтому отношение энергии флуктуации к теплоте перехода будет возрастать очень быстро и вблизи критической точки (снизу) будут наблюдаться предпереходные явления, состоящие не только в росте обратных значений коэффициентов устойчивости $(\partial p/\partial v)_T$, T/C_p , $1/\epsilon$, но и в чередовании их роста с разрывами, соответствующими переходу в другую фазу через область неустойчивых состояний, что является наиболее характерной чертой фазового перехода первого рода. Таким образом, фазовый переход получает двойственный характер: в нем имеется часть, соответствующая переходу первого рода, — скачок в значениях термодинамических координат $x_i = S_1, v, C_p, D$, вследствие чего работы перехода $A_i = X_i \Delta x_i (x_i = T, p, \mu)$ отличны от нуля, и падение устойчивости, вызванное ростом флуктуаций, характерное для пере-

ходов критического и закритического типов. Существование таких предкритических явлений, в отличие от явлений предплавления, не приводит ни к каким противоречиям с термодинамикой, а, наоборот, вытекает из нее. Приведенные на рисунке данные В. П. Скрипова и Ю. Д. Колпакова [8] наглядно показывают развитие предкритических явлений в CO_2 при приближении к критической точке. Интенсивность рассеянного света, отложенная на оси ординат, является мерой развития флуктуаций в системе.



Изотермы интенсивности рассеянного света для углекислоты (синяя линия ртутного спектра $\lambda = 4358 \text{ \AA}$). Точки 1—7 соответствуют значениям разности $\Delta T = T - T_c$ (T_c — критическая температура: 1 — 11,02; 2 — 5,93; 3 — 2,02; 4 — 0,20; 5 — 3,28; 6 — 9,40; 7 — 18,90)

абсциссами служат давления, каждая кривая является изотермой. На докритических изотермах 1, 2, 3 видны разрывы, соответствующие фазовым переходам первого рода, но вместе с тем ясно заметен и рост флуктуаций по мере приближения к критической точке. Здесь предпереходные явления представляют собою физическую реальность, вытекающую из основных положений статистической термодинамики, чего нельзя сказать о явлениях предплавления.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4.III.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Стрелков и В. Ф. Гачковский, Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 532, 1937.
2. A. R. Ubellode, Trans. Faraday Soc., 94, 292, 1938.
3. Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 952, 1937; Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, 349.
4. Г. М. Бартеков, Ж. физ. химии, 22, 587, 1948; 23, 1075, 1949; 24, 1016, 1950; Ж. эксперим. и теор. физ., 20, 218, 1950.
5. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и С. А. Жванко, Вестн. Московск. ун-та, № 7, 41, 1952.
6. В. Н. Кострюков и П. Г. Стрелков, Ж. физ. химии, 28, 1825, 1954.
7. В. К. Семенченко, Применение ультразвука к исследованию вещества, III, МОПИ, М., 1956.
8. В. П. Скрипов и Ю. Д. Колпаков, Сб. «Критические явления и флуктуации в растворах», М., 1960, стр. 117. АН СССР

ЭЛЕКТРОЛИЗ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С. В. Горбачев и В. П. Кондратьев

Методом снятия поляризационных кривых в интервале температур 25—300° исследовалась кинетика электродных процессов в системах с концентрационной и химической поляризацией.

Электролиз производился в кварцевой ячейке по методике, описанной ранее [1].

Установлено, что эквипотенциали логарифма скорости электродной реакции в зависимости от обратной абсолютной температуры в целом ряде случаев характеризуются кривыми с максимумом в области температур 220—270°.

На рис. 1 показаны кривые $\lg i = f(1/T)$ катодного выделения серебра из бромидного комплексного электролита состава: 0,04 *m* AgBr, 4,5 *m* KBr (*m* — моляльность).

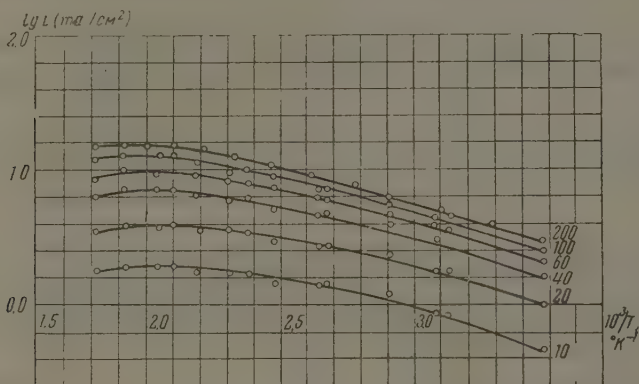


Рис. 1. Эквипотенциали катодного выделения серебра из бромидного комплексного электролита: 1—10, 2—20, 3—40, 4—60, 5—100, 6—200 *m*

Из рис. 1 видно, что увеличение скорости катодного электроосаждения серебра с ростом температуры происходит все медленнее, пока не достигнет наибольшего значения при какой-то определенной температуре. Дальнейшее повышение температуры вызывает уже не увеличение, а уменьшение скорости процесса. Аналогичными кривыми, как известно, характеризуется и электропроводность растворов сильных электролитов [2].

Причина этого явления, по-видимому, связана главным образом с ассоциацией ионов при высоких температурах, ибо найдено, что водные растворы сильных электролитов с плотностью менее 0,7 г/см³ по своим свойствам являются растворами средних или даже слабых электролитов [3].

Известную роль в образовании максимума на кривых $\lg i = f(1/T)$, вероятно, также играет найденное П. М. Роднянским и И. С. Галинкером увеличение чисел гидратации ионов при высоких температурах [4] и уменьшение объемной концентрации электролита.

Суммарное увеличение скорости катодного выделения серебра с ростом температуры является небольшим. Максимальное значение скорости всего в пять с лишним раз больше скорости при комнатной температуре. Эффективная энергия активации процесса, определенная по начальному участку кривой $\lg i = f(1/T)$, равна 3080 кал/моль, что позволяет считать лимитирующей стадией процесса перенос вещества.

Поляризационные кривые в процессе катодного выделения никеля из раствора 0,1 *m* Ni(H₃C₂O₂)₂, 2 *m* H(H₃C₂O₂) снимались в интервале температур до 270°, так как

выше этой температуры из раствора выпадает гидроокись никеля вследствие гидролиза.

На рис. 2 представлены соответствующие эквипотенциали, которые также являются кривыми с максимумом. Наклон начальных, прямолинейных участков с ростом потенциала поляризации уменьшается (эквипотенциали 0,6; 0,8; 1,0 в), т. е. процесс

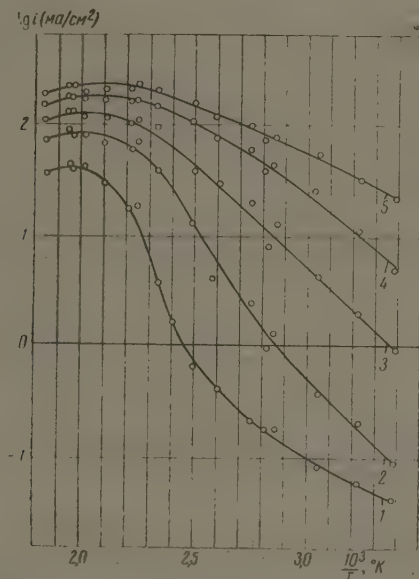


Рис. 2. Эквипотенциали катодного выделения никеля из уксуснокислого электролита:
1—0,2; 2—0,4; 3—0,6; 4—0,8; 5—1,0 в

характеризуется химической поляризацией. Из рис. 2 видно, что при повышении температуры с 25 до 240° скорость процесса при поляризации, равной 0,2 в, возрастает примерно на три порядка.

Такое воздействие температуры на скорость электрохимической реакции с высоким значением энергии активации уже сравнимо с воздействием катализаторов.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступило
26.IV.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Кондратьев и С. В. Горбачев. Ж. физ. химии, 35, 671, 1961.
2. A. A. Noyes, W. D. Coolidge, Z. phys. Chem., 46, 323, 1903.
3. E. U. Frank, Z. phys. Chem., 8, 92, 107, 192, 1956.
4. И. М. Роднянский, И. С. Галинкер, Зап. Харьк. с.-х. ин-та, 14, 43, 1957; И. М. Роднянский, И. С. Галинкер, Тр. Харьк. отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1, 135, 1958.

РЕЦЕНЗИИ

Проблемы полупроводников. Выпуск 4. Под редакцией В. Шоттки. Фр. Фиверг, Брауншвейг, 1958. VIII+381 стр. с 75 рис.

Настоящий четвертый выпуск серии «Проблемы полупроводников» содержит материалы работы последнего из совещаний по полупроводникам, которые периодически проводит Комиссия по полупроводникам Союза Германских физических обществ. Совещание происходило в конце сентября 1957 г. в Гейдельберге.

На совещаниях заслушиваются обзорные доклады по основным вопросам физики и физической химии полупроводников, составленные ведущими специалистами в этих вопросах, и проводятся дискуссии по докладам. Тематика совещаний соответствует заранее составленному, весьма обширному плану; план этот еще раз публикуется в постоянном выпуске с указаниями, какие темы уже обсуждены и в каком из выпусков серии «Проблемы полупроводников» опубликованы соответствующие материалы. Совершенство выпусков «Проблемы полупроводников», по замыслу, должна составить своего рода компендиум по физике полупроводников, что, по мнению организатора и руководителя этих совещаний — д-ра В. Шоттки, уже в значительной степени достигнуто.

Основному материалу предпослано предисловие куратора совещаний и редактора выпусков этой серии д-ра В. Шоттки, дающего краткую характеристику докладов. В выпуске содержатся следующие обзорно-реферативные доклады и дискуссии по ним.

Г. Гаке и, Современное состояние исследований экситонных процессов в полупроводниках. В полупроводниках со структурой алмаза, например в германии и кремнии, возникновение экситонов обнаруживается, по-видимому, только при особых условиях опыта. В противоположность этому, у ряда многоатомных полупроводников, к которым относятся, например, многие фосфоры, ясно наблюдаются эффекты экситонного характера. Поэтому обзор представляет интерес для всех, занимающихся физикой полупроводников; в нем излагается теория экситонных процессов и рассматриваются явления, обусловленные возникновением экситонов.

П. Гаазен и А. Зеегер, Пластические деформации полупроводников и их влияние на электрические свойства. Доклад представляет монографию по нарушениям кристаллической решетки, вызываемых пластическими деформациями в кристаллах со структурой алмаза. В двух последних разделах, составленных Зеегером, рассматривается их влияние на полупроводниковые свойства кристаллов. Изложение рассчитано на читателей, не имеющих специальной подготовки в металловедческих вопросах.

Г. Д. Коевиг и О. Стасив, Положение в спектре полос поглощения, обусловленных локализацией электронов в местах нарушений ионной решетки. Данный реферат по существу представляет собой дополнение к ранее опубликованному обзорам В. Рейхарта (т. 2 этой серии) и Г. Мейера (т. 3). В нем рассматриваются спектры поглощения кристаллов хлористого и бромистого серебра, обусловленные нарушениями решетки при замещении галогенов кислородом, серой, селеном и теллуром. В дискуссии по данному докладу В. Шоттки высказывает соображения об энергетике взаимодействия чужеродных ионов с решеткой основного вещества, которые до некоторой степени могут быть распространены и на сульфидные фосфоры при замещении ионов основного вещества ионами примесей.

Г. Лаутц, Техническое использование термоэлектрических свойств полуметаллов и полупроводников. В реферате рассматривается теория возникновения термоэлектродвижущей силы в полупроводниках и техническое использование эффектов Пельтье и Зеебека.

И. Доссе, Современное состояние разработок и использования транзисторов. Сообщение представляет дополнение к рефератам по транзисторам, опубликованным в т. 1 этой серии; оно отражает успехи, достигнутые в этой области после 1953—1954 гг., значительно превзойдя первоначальные ожидания.

В. Шоттки, К вопросу о рациональном обозначении различных типов нарушений кристаллической решетки. Этот вопрос уже был затронут в реферате Шоттки и Штекмана, а также Крёгера и Финка в т. 1 этого издания. В данной работе речь идет не о какой-либо системе символов, что является делом чисто условным, а о выяснении

и уточнении основных понятий, используемых в статистической теории равновесий между дефектами разного рода в кристалле, а также при выяснении таких вопросов, как, например, влияние состава газовой среды на стадии термической обработки полупроводников. Особое значение автор придает роли молекул, принадлежащих основной решетке как участнику реакций между дефектами, так как без учета этого полное статистическое рассмотрение вопроса становится невыполнимым. Также приводится в ясность вопрос о различии между статистически определяемым химическим потенциалом дефектов определенного рода и термодинамическим химическим потенциалом «независимых составных частей», находящихся в таких дефектах. В особом разделе дается критика представлений, развиваемых школой Крёгера.

М. Шён, Кинетика процессов фотопроводимости и фосфоресценции. Сообщение представляет расширенное изложение доклада, сделанного автором в Майнце в 1955 г., с дополнениями, учитывающими работы, появившиеся по 1958 г. включительно. Имя М. Шёна, как одного из крупнейших теоретиков в данной области, хорошо известно. После обзора общих положений автор рассматривает вопрос главным образом на примере сульфидных люминофоров.

Все рефераты имеют монографический характер, каждый из них представляет вполне законченное целое, вследствие чего они представляют большой интерес не только для лиц, специально занимающихся полупроводниками и люминофорами, но и для работающих в других областях, а также для преподавателей высшей школы.

А. А. Бундель

Полупроводники и фосфоры. Доклады на Международном коллоквиуме в Гармиш-Партенкирхене, 1956 г. Издано под наблюдением проф. д-ра М. Шёна и проф. д-ра Г. Велькера. Фр. Фивег и сын, Брауншвейг, 1958. VIII+680 стр. с 391 рис. Ц. 68 М.

В настоящем сборнике помещено 99 статей, представляющих тексты или рефераты докладов, зачитанных на «Международном коллоквиуме по полупроводникам и фосфорам», состоявшемся в Гармиш-Партенкирхене 28 августа — 1 сентября 1956 г. Коллоквиум был организован «Международным союзом по чистой и прикладной физике» при поддержке ЮНЕСКО и является продолжением «Международной конференции по полупроводникам», проходившей в Амстердаме в 1954 г. Руководство работой коллоквиума осуществлялось В. Герляхом, Г. Йоссом, Х. Майером, М. Шёном и Г. Велькером.

В работе коллоквиума приняли участие представители десяти стран — Советского Союза, Великобритании, Японии, США, Франции, Нидерландов, Швейцарии, Чехословакии, Польши и Германии. От Советского Союза с докладами выступили акад. Б. М. Вул, Г. И. Скапанв, Д. Н. Наследов, М. Ф. Фок, Н. А. Горюнова и Б. Т. Коломиец, Д. А. Петров, Я. М. Шашков и А. С. Белановский.

Особое внимание было уделено вопросам роста и выращивания кристаллов, дефектам структуры кристаллов, механизму внедрения посторонних атомов в кристаллическую решетку и их химическому состоянию в решетке, поверхностным свойствам, магнитной восприимчивости, термоэлектрическим и другим электрическим свойствам полупроводников и люминофоров.

Сколько-нибудь детальное изложение содержания докладов, или хотя бы полный их список, не могут быть даны в краткой заметке, поэтому ограничимся здесь указанием только на наиболее интересные из числа тех, текст которых опубликован полностью. Таковыми являются:

Е. Биллинг, Рост кристаллов полупроводников и их дефекты; Ф. Крёгер и Х. Финк, Внедрение посторонних атомов в кристаллические тела; Н. Риль, Химизм образования центров свечения в бинарных соединениях элементов 2—6 групп; П. Ландберг, Некоторые вопросы статистической теории полупроводников; П. Брауер, Энергетические соотношения при внедрении посторонних ионов в ионные кристаллы; Дж. Бэрдн, Методы исследования распределения поверхностных состояний в германии и кремнии; Т. Мосс, Фото-электромагнитный эффект; Х. Фон и К. Ларк-Горовиц, Влияние на полупроводники облучения дейтронами, α -частицами и электронами с высокой энергией; В. Ханле, Действие высокоэнергетических излучений на люминофоры; Г. Бун, Магнитная восприимчивость полупроводников; О. Маделунг, Термоэлектрический и термомагнитный эффекты в полупроводниках; К. Герринг, Роль фононов с низкой энергией в термоэлектрических явлениях и теплопроводности; Х. Клазенс, Электролюминесценция суспендированных сульфидных фосфоров; Х. Кальман, М. Фёрст и Ф. Броун, Исследование передачи энергии в жидких органических системах; В. Хугенстраатен, Неэлектронный перенос энергии в фосфорах; О. Стасив, Электронные и ионные процессы в кристаллах галогенидов серебра; Ф. Смите, Р. Миллер и Р. Бэтдорф, Влияние состояния поверхности на диффузию примесей в полупроводниках; И. ван Виринген, Парамагнитный резонанс в монокристаллах карборунда, легированных азотом, фосфором, бором и кремнием;

А. Паулиш, О механизме высокотемпературной проводимости окисных термоэлектронных эмиттеров; Г. Джекобс, И. Гринберг, Л. Гоби и А. Ремза, Резонансные потенциалы в тонких пленках хлористого калия; Е. Грошвитц, К теории плазмы электронных полупроводников; И. Лели и Ф. Крёгер, Оптические свойства чистого и легированного карборунда; И. Лели и Ф. Крёгер, Электрические свойства карборунда, легированного азотом, бором и алюминием; М. Фок, Внешнее тушение, взаимодействие активаторов и миграция дырок в цинк-сульфидных фосфорах, активированных медью и медью и кобальтом; Г. Сканапи, Релаксационная поляризация диэлектриков и внутреннее поле в кристаллах и поликристаллах; Н. Горюнова и Б. Коломиец, Стеклообразные полупроводники.

Все статьи содержат библиографические списки по темам докладов.

Поскольку в работе коллоквиума принимали участие представители большинства научных центров, занимающихся изучением полупроводников, фотополупроводников и люминофоров, настоящий сборник дает достаточно полное представление о главнейших направлениях современных исследований в этой области.

А. А. Бундель

СОДЕРЖАНИЕ

И. К. Прохорова и Г. А. Богданов. Исследование первольфраматов стронция. II	2177
В. С. Юнгман, Л. В. Гурвич, В. А. Квливидзе, Е. А. Про- зоровский и Н. П. Ртищева. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. III	2182
Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук и Г. П. Дези- дерьев. Механизм электролитической полировки металлов и струк- тура электрополированной поверхности по данным электронномикроско- пических исследований	2190
В. И. Лозгачев. Метод изотопного обмена для определения давления на- сыщенного пара и коэффициентов диффузии. III	2199
Б. Э. Геллер. О некоторых физико-химических свойствах диметилформами- да	2210
Н. П. Гнусин. Измерение импеданса медного электрода в кислом электро- лите	2217
Л. П. Холпанов. Теория электролиза на пластинчатом электроде при сочетании концентрационной и химической поляризации в условиях есте- ственной конвекции. II	2223
Д. К. Белащенко и Б. С. Бокштейн. К теории электропереноса. II	2228
М. М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. VI	2234
А. Т. Вартамян. Обратимое выпцетание твердых слоев трифенилметано- вых красителей в парах гидразина	2241
Б. А. Смирнов. Влияние условий опыта на переход бинарной расслаи- вающейся смеси через критическую область	2249
К. И. Розенталь и В. И. Веселовский. Кинетика электрохими- ческих реакций окисления и восстановления H_2 , O_2 и гремучего газа на платиновом электроде в растворах электролитов	2256
К. А. Валиев и Б. М. Хабибуллин. Ядерный магнитный резонанс и структура водных растворов электролитов	2265
[М. Т. Борок]. Окисление микроконцентраций окиси азота в двуокись азота озоном в газовом потоке. II	2275
В. И. Шевченко и Е. Н. Алпатов. О структурном травлении в про- цессе электролитической полировки	2280
Н. Л. Ярым-Агаев, В. Я. Рудин, В. А. Титова и Е. А. Ко- ган. Ортобарические теплоты смещения паров пиридина и воды	2285
Л. А. Жаркова и Я. И. Герасимов. Приближенный расчет термо- динамических характеристик вольфраматов и молибдатов двувалентных металлов	2291
А. А. Раков и В. И. Веселовский. Электрохимическое восстано- вление озона на различных металлах	2297
Х. С. Багдасарьян и В. А. Боровкова. Относительная реак- ционность виниловых мономеров по отношению к бензоатному радикалу	2306
И. В. Крылова, В. А. Огарев и Н. И. Кобозев. Влияние при- роды газа на фотокаталитический эффект у платиновых катализаторов	2311
М. П. Козина, С. М. Скуратов, С. М. Штехер, И. Е. Со- нина и М. Б. Турова-Поляк. Теплоты горения некоторых би- циклянов	2316
Р. В. Кучер, С. Д. Казьмин и В. Д. Енальев. Иницирование перекисью водорода эмульсионного окисления алкилароматических угле- водородов	2322
А. И. Леонов. Роль переходного активированного состояния в химической кинетики	2328
А. Г. Морачевский и Чен Чжин-цин. Равновесие жидкость—пар в тройной системе бензол—циклогексан— <i>n</i> -пропиловый спирт и термоди- намическая проверка данных	2335

С. М. Когарко, В. В. Михеев и В. Я. Басевич. Влияние активных частиц продуктов горения на пределы зажигания в турбулентном потоке	2341
И. И. Иоффе, З. И. Ежкова и А. Г. Любарский. К вопросу о каталитической активности смешанных оксидных ванадиевых катализаторов парофазного окисления органических соединений	2348
С. К. Ермакова, В. М. Чередниченко и С. Я. Пшежецкий. Кинетика взаимодействия и воспламенение двуокси азота с <i>n</i> -бутаном	2352
В. М. Шестаков. К теории динамики сорбции при фильтрации в зернистых материалах	2358
Н. С. Спиро. О вычислении совместной растворимости солей	2363
Т. В. Роде, В. Б. Казанский и Ю. И. Печерская. Изучение окислов хрома методом электронного парамагнитного резонанса	2370
Э. Л. Нагаев. О хемосорбции атомов с участием электронов проводимости кристалла	2376

Краткие сообщения

Е. Н. Пицхелаури, И. А. Семиохин и Н. И. Кобозев. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. II	2383
Н. А. Словохотова, В. А. Никашина и М. М. Сеньяин. Исследование некоторых физико-химических свойств катионита КУ-2 методом инфракрасной спектроскопии	2387

Письма в редакцию

В. А. Кирьянов. К теории диффузии в растворах сильных электролитов (учет ассоциации ионов)	2389
И. С. Поминов. О поглощении спирто-водного сольвата иона Cu^{2+}	2392
Н. Н. Туницкий. О флуктуациях времени пребывания блуждающей частицы в определенной области	2394
Е. А. Пшеничников. К вычислению поправки на туннельный эффект в химических реакциях	2396
В. К. Семенченко. О предпереходных явлениях при фазовых переходах	2398
С. В. Горбачев и В. П. Кондратьев. Электролиз в водных растворах при высоких температурах	2400

Рецензии

А. А. Бундель. Проблемы полупроводников, выпуск 4, под редакцией В. Шоттки. Фр. Фивег, Брауншвейг, 1958 г	2402
А. А. Бундель. Полупроводники и фосфоры, доклады на Международном коллоквиуме в Гармиш-Партенкирхене, 1956 г.	2403

CONTENTS

I. K. Prokhorova, G. A. Bogdanov. Investigation of Strontium Pertungstates	2177
V. S. Yungman, L. V. Gurvich, V. A. Kvilivdze, E. A. Prozorovskii, N. P. Rtishcheva. Thermodynamic Functions of Mono- and Diatomic Gases over a Wide Temperature Range. III	2182
G. S. Vozdvizhenskii, G. A. Gorbachuk, G. P. Dezider'ev. Mechanism of the Electrolytic Polishing of Metals and the Structure of the Electropolished Surface from Electron Microscopic Data	2190
V. I. Lozgagev. Isotope Exchange Method for Determining Saturated Vapor Pressures and Diffusion Coefficients	2199
B. E. Geller. Some Physicochemical Properties of Dimethylformamide	2210
N. P. Gnusin. Measurement of the Impedance of a Copper Electrode in Acid Electrolyte	2217
L. P. Kholpanov. Theory of Electrolysis on a Plate Electrode during Concurrent Concentration and Chemical Polarization under Conditions of Natural Convection	2223
D. E. Belashchenko, B. S. Bokshstein. Theory of Electrical Transport. II	2228
M. M. Egorov, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov. Effect of the Nature of Silica Gel and Quartz Surfaces on Their Adsorptive Properties. VI	2234
A. T. Vartanyan. Reversible Color-Fading of Solid Layers of Triphenylmethane Dyes in Hydrazine Vapors	2241
B. A. Smirnov. The Nature of the Transition of a Limitedly Miscible Binary Mixture through the Critical Region. I	2249
K. I. Rozental', V. I. Veselovskii. Kinetics of the Electrochemical Oxidation and Reduction of H ₂ , O ₂ and Oxyhydrogen Gas on a Platinum Electrode in Solutions of Electrolytes	2256
K. A. Valiev, B. M. Khabibulin. The Nuclear Magnetic Resonance and the Structure of Aqueous Electrolyte Solutions	2265
[M. T. Borok]. Oxidation of Microconcentrations of Nitric Oxide to Nitrogen Peroxide in a Gas Flow. II	2275
V. I. Shevchenko, E. N. Alpatov. Structural Etching in the Process of Electrolytic Polishing	2280
N. L. Yarym-Agaev, V. Ya. Rudin, V. A. Titova, E. A. Kogan. Orthobaric Heats of Mixing of Pyridine and Water Vapors	2285
L. A. Zharkova, Ya. I. Gerasimov. Approximate Calculation of the Thermodynamic Characteristics of the Tungstates and Molybdates of Divalent Metals	2291
A. A. Rakov, V. I. Veselovskii. Electrochemical Reduction of Ozone on Various Metals	2297
Kh. S. Bagdasaryan, V. A. Borovkova. Relative Reactivity of Vinyl Monomers with Respect to the Benzoate Radical	2306
I. V. Krylova, V. A. Ogarev, E. I. Kobozev. Influence of the Gas Species on the Photocatalytic Effect of Platinum Catalysts	2311
M. P. Kozina, S. M. Skuratov, S. M. Stekher, I. E. Sosnina, M. B. Turova-Polyak. Heats of Combustion of Some Bicyclanes	2316
R. V. Kucher, S. D. Kaz'min, V. D. Enal'ev. Hydrogen Peroxide Initiation of the Emulsion Oxidation of Alkromatic Hydrocarbons	2322
A. I. Leonov. The Part Played by the Activated Transition State in Chemical Kinetics	2328
A. G. Morachevskii, Czen Chzhin-tsin. Vapor liquid Equilibrium in the System Benzene-Cyclopropane-n-Propyl Alcohol and Thermodynamic Testing of the Data	2335

S. M. Kogarko, V. V. Mikheev, V. Ya. Basevich. Effect of Active Particles of Combustion Products on Inflammation Limits in a Turbulent Flow	2341
I. I. Ioffe, Z. I. Ezhkova, A. G. Lobarskii. Concerning the Catalytic Activity of Mixed Vanadium Oxide Catalysts for the Vapor Phase Oxidation of Organic Compounds	2348
S. K. Ermakova, V. M. Cherednichenko, S. Ya. Pshezhetskii. Reaction and Inflammation Kinetics of Nitrogen Peroxide and n-Butane	2351
V. M. Shestakov. Theory of Sorption Dynamics in Filtration through Granular Materials	2358
N. S. Spiro. Calculation of the Co-Solubilities of Salts	2363
T. V. Rode, V. B. Kazanskii, Yu. N. Pecherskaya. Electron Magnetic Resonance Study of Chromium Oxides	2370
E. L. Nagaev. Chemisorption of Atoms with Participation of Conductivity Electrons of the Crystal	2376

Brief Communications

E. N. Pitskhelauri, I. A. Semiokhin, N. I. Kobozov. Hydrogen-Oxygen Interaction in the Silent Electrical Discharge	2383
N. A. Slovokhotov, V. A. Nikashina, M. M. Senyavin. Investigation of Some Physicochemical Properties of the Cation Exchanger KU-2 by the Infrared Spectroscopy Method	2387

Letters to the Editor

V. A. Kiryanov. Theory of Diffusion in Solutions of Strong Electrolytes	2389
I. S. Pominov. Absorption by the Aqueous-Alcoholic Solvated Cu^{2+} Ion	2392
N. N. Tunitskii. Time Fluctuations of the Occurrence of a Wandering Particle in a Given Region	2394
E. A. Pshenichnov. Calculation of the Correction for the Tunnel Effect in Chemical Reactions	2396
V. K. Semenchenko. Pretransitional Effects during Phase Transitions	
S. V. Gorbachev, V. P. Kondrat'ev. Electrolysis in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures	2398

Reviews

A. A. Bundel'. Problems in Semiconductors Edited by W. Shottky. E. Viewed, vol. 4, Braunschweig, 1958	2402
A. A. Bundel'. Semiconductors and Prosphors Papers read at International Colloquium in Harmisch-Partenkirchen, 1956	2403